

Optische Kurzzeitspektroskopie an magnetisch dotierten Halbleiter-Nanopartikeln

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Lars Schneider

aus

Hattingen an der Ruhr

Referent: Prof. Dr. G. Bacher

Korreferent: Prof. Dr. R. Schmechel

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.11

Für Ingrid und Mila

*Die letzte Stimme, die man hört,
bevor die Welt explodiert, wird die
Stimme eines Experten sein, der sagt:
„Das ist technisch unmöglich!“*

Sir Peter Alexander Ustinov

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- R. Beaulac, L. Schneider, P. I. Archer, G. Bacher, D. R. Gamelin
[Light-induced spontaneous magnetization in doped colloidal Quantum Dots](#),
Science, **325**, 973 (2009)
- L. Schneider, S. V. Zaitsev, W. Jin, A. Kompch, M. Winterer, M. Acet and G. Bacher
[Fabrication and analysis of Cr-doped ZnO nanoparticles from the gas phase](#),
Nanotechnology, **20**, 13, 135604 (2009)
- L. Schneider, S. V. Zaitsev, G. Bacher, W. Jin and M. Winterer
[Recombination dynamics in ZnO nanoparticles produced by chemical vapor synthesis](#)
Journal of Applied Physics of Appl. Phys., **102**, 023524 (2007)
- L. Schneider, S. Halm, G. Bacher, A. Roy and F. E. Kruis
[Photoluminescence spectroscopy of single crystalline ZnO-Nanoparticles from the gas phase](#)
physica status solidi (c), **3**, 4, 1014 (2006)

Weitere Arbeiten:

- S. Halm, P. E. Hohage, J. Nannen, E. Neshataeva, L. Schneider, G. Bacher, Y. Fan, J. Puls, F. Henneberger
[Manipulation of spin states in a semiconductor by microscale magnets](#)
Journal of Physics D, **41**, 164007 (2008)
- P. Ifeacho, H. Wiggers, L. Schneider, G. Bacher, C. Schulz
[Ga₂O₃ nanoparticles synthesized in a low-pressure flame reactor](#)
Journal of Nanoparticle Research, **10**, 121 (2007)

-
- S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, and M. Driess
[Chemical vapor synthesis of size-selected ZnO-Nanoparticles](#)
Small, **5**, 540 (2005)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Physikalische Grundlagen	7
1.1. Die Kristall- und Bandstruktur der II-VI-Volumenhalbleiter	7
1.2. Exzitonen im Halbleiter	10
1.2.1. Die Spinstruktur von Exzitonen und optische Übergänge	12
1.2.2. Gebundene Exzitonen	13
1.2.3. Exzitonen im Halbleiter reduzierter Dimension	15
1.3. Verdünnt magnetische Halbleiter am Beispiel des Mangans	20
1.3.1. Die Austauschwechselwirkung zwischen Mn^{2+} -Ionen	22
1.3.2. Die Austauschwechselwirkung zwischen Exzitonen und Mn^{2+} -Ionen am Beispiel von CdMnSe	23
1.3.3. Das exzitonische magnetische Polaron	25
2. Experimentelle Methoden	29
2.1. Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln und strukturelle Charakterisierung	30
2.1.1. Die chemische Gasphasensynthese von ZnO -Nanopartikeln	30
2.1.2. Die nasschemische Synthese magnetisch dotierter CdSe -Nanopartikel	32
2.1.3. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie	34
2.2. Optische Messtechniken	36
2.2.1. Die zeitintegrierte Photolumineszenz-Spektroskopie	37
2.2.2. Die Magneto-Photolumineszenz-Spektroskopie	39
2.2.3. Die zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie	41
2.2.4. Mögliche Fehlerquellen bei der Messung mit einer Streak-Kamera	47

3. ZnO-Nanopartikel aus der Gasphase	53
3.1. Die optischen Eigenschaften bei Tieftemperatur	55
3.1.1. Die Rekombinationsdynamik in ZnO-Nanopartikeln	58
3.2. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften	61
3.3. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die optischen Eigenschaften von ZnO-Nanopartikeln	65
4. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Übergangsmetallionen	69
4.1. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Chrom	72
4.1.1. Strukturelle Eigenschaften	72
4.1.2. Optische Eigenschaften	78
4.1.3. Magnetische Eigenschaften	83
4.2. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Cobalt	87
5. Polaronbildung in kolloidalen Mn-dotierten CdSe-Nanopartikeln	91
5.1. Die stationäre Untersuchung der Polaronbildung	93
5.2. Die Polarondynamik	97
5.2.1. Der Ursprung der langsamen Relaxation	107
5.2.2. Der Einfluss der Spin-Anreicherung	111
5.3. Polaronbildung unter quasi-resonanter Anregung	113
Zusammenfassung	115
A. Anhang	119
A.1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und der umgekehrten Monte Carlo Methode	119
A.2. Konturplots der temperaturabhängigen PL dotierter und undotierter CdSe- Nanopartikel	122
A.3. Absorptionsspektren der Mn-dotierten ($d = 4,3$ nm, 4,5 % Mn^{2+}) CdSe- Nanopartikel	124
A.4. Berechnung des Lokalisationsvolumens eines Exzitons im Nanopartikel . .	125
Literaturverzeichnis	131

Danksagung

153

Einleitung

Die Fachzeitschrift „*Science*“ veröffentlichte im Jahre 2005 eine Liste mit den 125 wichtigsten, unbeantworteten Fragen der Wissenschaft [Sta05]. Eine der Fragen lautete: „Ist es möglich, magnetische Halbleiter herzustellen, die bei Raumtemperatur funktionieren?“ Unter einem magnetischen Halbleiter versteht man einen Mischkristall, der die herausragenden elektronischen Eigenschaften von Halbleitern mit den Eigenschaften ferromagnetischer Werkstoffe vereint. Die Herstellung eines magnetischen Halbleiters bei Raumtemperatur hätte neuartige Anwendungen in der Datenverarbeitung zur Folge und es könnten mit dieser Materialklasse Bauteile, wie der Spin-Feldeffekttransistor, die Spin-Leuchtdiode oder optische Schalter mit Schaltzeiten im ps-Bereich realisiert werden [Žut04, Wol01].

Nachdem im Jahre 1957 unter J. Felker in den Bell Laboratories der erste auf Transistoren basierende Computer der Welt fertiggestellt wurde, folgte ein Jahr später der erste magnetische Festwertspeicher mit einer Speicherkapazität von 5 MB [Alb02, Irv01]. Durch die rasante Entwicklung der Mikroelektronik hat die Informationstechnik seit dieser Zeit einen enormen Fortschritt erlebt. Es ist aber weiterhin eine Trennung zwischen der ladungsbasierten Datenverarbeitung mit Hilfe von Halbleiterschaltungen auf der einen und der nicht-flüchtigen Datenspeicherung auf Basis reversibler Magnetisierungen auf der anderen Seite zu erkennen. Die aktuelle Informationstechnologie gründet auf der Manipulation und Detektion kleinster Ladungsmengen und moderne elektronische Bauelemente nutzen hauptsächlich zwei Mechanismen: 1. Ladungstransport durch eine Grenzschicht aus unterschiedlich dotierten Halbleitern (pn-Übergang). 2. Ladungstransport durch einen Kanal entlang einer Halbleiter-Isolator- bzw. Halbleiter-Metall-Grenzfläche (MOSFET¹/MeSFET²) [Kre02].

¹Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor

²Metal Semiconductor Field Effect Transistor

Auf der Suche nach neuen Bauteilkonzepten wäre es nun interessant, die Funktionalitäten der magnetischen Werkstoffe mit denen der Halbleiter zu verbinden. Als alternatives Materialkonzept für die Informationstechnologie haben verdünnt magnetische Halbleiter (DMS³) nun die Eigenschaft, dass sie mit Atomen aus der Gruppe der $3d$ -Übergangsmetalle dotiert sind [Fur88a]. Die Anwesenheit lokalisierter magnetischer Ionen in der Gitterstruktur der Halbleiter führt zu einer Austauschwechselwirkung zwischen den d -Schalenelektronen der Dotieratome mit den Ladungsträgern der s - und p -Bänder des Halbleiters, was wiederum zu einer Polarisierung der Ladungsträgerspins führen kann. Dies ebnet den Weg zu einer Reihe interessanter magnetooptischer Effekte, wie der Faraday-Rotation, der Riesen-Zeeman Aufspaltung oder der Bildung eines magnetischen Polarons [Fur88a, Har83]. Letzteres ist bereits seit mehr als 40 Jahren bekannt und basiert auf dem Effekt, dass der Spin eines Elektrons, Lochs oder Exzitons in der Lage ist, über eine Austauschkopplung mit den Spins der magnetischen Dotieratome, seine paramagnetische Umgebung zu polarisieren [Kas68, Wol88].

Mit Hilfe von DMS wäre es möglich, den zusätzlichen Freiheitsgrad der Spinpolarisation von Ladungsträgern (eine magnetische Eigenschaft) zur Datenverarbeitung zu nutzen. So hat sich das Kunstwort „Spintronik“ bereits als Name für einen großen Bereich der aktuellen Grundlagenforschung etabliert, der die Erforschung und Entwicklung neuartiger spinbasierter Bauelemente zum Ziel hat und deren Grundvoraussetzung die Kontrolle, Manipulation und Detektion der Spinpolarisation von Ladungsträgern ist [Wol01, Žut04]. Während die Spintronik in Halbleiterstrukturen noch ein Thema der aktuellen Grundlagenforschung darstellt, ist es in Metallstrukturen schon seit längerer Zeit möglich, den Ladungsträgerspin praktisch nutzbar zu machen. Hier sei vor allem die Entwicklung moderner Festplatten genannt, die den Effekt des Riesenmagnetowiderstands (GMR⁴) nutzen, für dessen Entdeckung (1988) der Nobelpreis für Physik im Jahre 2007 an Albert Fert und Peter Grünberg verliehen wurde [Bin89, Bai88]. Doch nicht nur für statische Speicher ist der Ladungsträgerspin interessant. Unter Ausnutzung des spin-abhängigen Tunnelmagnetwiderstands (TMR⁵) werden zurzeit Arbeitsspeicher (MRAMs⁶) entwickelt, die nicht-flüchtig sind und daher ohne permanente Stromzufuhr auskommen [Win04].

³engl.: Dilute Magnetic Semiconductors

⁴engl.: Giant Magnetoresistance

⁵engl.: Tunnel Magnetoresistance

⁶engl.: Magnetoresistive Random Access Memory

So interessant die Perspektiven der Spintronik sind, so groß sind aber auch die Herausforderungen bei der Realisierung geeigneter DMS. Um einen praktischen Nutzen zu gewährleisten, ist die Herstellung von DMS interessant, die ihre magnetischen Eigenschaften bei oder oberhalb Raumtemperatur behalten. Zwar wurde vor allem in III-V- und II-VI-Verbindungshalbleitern ladungsträgerinduzierter Magnetismus beobachtet, aber die erzielten Curie-Temperaturen⁷ lagen jeweils weit unterhalb von 300 K [Ohn92, Hau97, Wol01, Wan05]. Die Beobachtung der Bildung magnetischer Polaronen war bisher sogar auf Temperaturen unterhalb von etwa 30 K begrenzt [Seu02b].

Seit einigen Jahren rücken die II-VI-Halbleiter wieder ins Rampenlicht des aktuellen Forschungsinteresses. Neben der mitunter großen Bandlücke bieten die Verbindungen dieser Halbleiterklasse den Vorteil, dass sich ihre elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften leicht über die Art und Konzentration der magnetischen und nicht-magnetischen Dotierung beeinflussen lassen (siehe z. B. [Fur88a, Fie99, Ike68, Özg05]). Insbesondere frei stehende Nanopartikel aus Cadmiumselenid (CdSe) sind das bisher wohl meistuntersuchte nanokristalline System [Ma,04]. Sie sind aufgrund ihrer größenabhängigen optischen Eigenschaften [Nee05], der hohen optischen Quanteneffizienz von weit über 50 % [Coe02] und ihrer relativ einfachen und effizienten Synthese [Tro03] für Anwendungen in Leucht- und Laserdioden, der Photovoltaik, sowie als Marker in der biologischen Bildgebung interessant [Ma,04, Tro03, Nee05]. Wegen des starken dreidimensionalen Einschlusses der Ladungsträger in frei stehenden Nanopartikeln erwartet man im Vergleich zu epitaktischen Quantenpunkten außerdem eine stärkere Austauschkopplung zwischen den Ladungsträgerspins und den Spins magnetischer Dotierstoffatome [Efr01]. So sagten Hoffmann et al. durch theoretische Berechnungen Austauschfelder von über 100 T voraus [Hof00]. Die Bildung magnetischer Polaronen wäre damit auch bei höheren Temperaturen zu beobachten. Im Gegensatz zu ihrem epitaktischen Pendant gestaltete sich aber bisher die magnetische Dotierung von frei stehenden Nanopartikeln aus CdSe schwierig und erst seit kurzer Zeit ist ein effektiver Einbau magnetischer Dotierstoffe in die Wurtzitstruktur von nanokristallinem CdSe möglich [Erw05, Bea08a]. Neben CdSe erlebte das Zinkoxid (ZnO) in den vergangenen Jahren eine wahre Renaissance [Kli06]. In industriellen Gasphasenreaktoren wird nanoskaliges ZnO heutzutage preiswert im Tonnenmaßstab hergestellt [Gut05] und ist neben Titandioxid (TiO₂) aufgrund seines breiten Absorptionsspektrums in vielen Sonnencremes als anorganischer

⁷Übergangstemperatur, bei welcher die magnetische Kopplung verloren geht

UV-Filter enthalten [Ost01]. Es eignet sich aufgrund seiner großen Bandlücke ($E_g = 3,37$ eV bei Raumtemperatur) und der hohen Exzitonenbindungsenergie ($E_X \approx 60$ meV) außerdem hervorragend für druckbare und transparente Elektronik [Hof03] oder ultraviolette Lichtemitter [Tsu05, Bao06, Lim06]. Durch Anregung mit kurzen Laserpulsen konnte beispielsweise in Ensembles aus ZnO-Nanopartikeln gezeigt werden, dass es aufgrund von Streuung der Photolumineszenz (PL) an den Nanopartikeln zu einer kohärenten Rückkopplung und somit zur stimulierten Emission (random lasing) kommt [Cao99, Fal09]. Im Vergleich zu heutigen blauen Laserdioden auf Basis von GaN werden von im ultravioletten Spektralbereich emittierenden ZnO-Lasern beispielsweise geringere Laserschwellen und somit effizientere Laser erwartet [Kli07]. Zwar wurden zudem bereits erste Leuchtdioden aus ZnO-Nanopartikeln realisiert, die ebenfalls im blauen oder ultravioletten Spektralbereich emittieren [Nes09, Tsu05] aber die geringen Quanteneffizienzen stellen weiterhin eine Herausforderung dar. Hier fehlt vor allem noch ein genaues Bild über die einzelnen strahlenden und nicht strahlenden Rekombinationsmechanismen. Neben Anwendungen in der Optoelektronik ist ZnO auch für die Spintronik interessant. Im Jahr 2000 veröffentlichten Dietl et al. und Sato et al. theoretische Arbeiten, in denen sie die Curietemperaturen für verschiedene magnetisch dotierte Halbleiter berechneten [Die00, Sat00]. Insbesondere für p-dotiertes ZnO sagten beide Gruppen unabhängig voneinander voraus, dass die Curietemperatur von ZnO, welches mit Atomen der 3d-Übergangsmetalle dotiert wird, oberhalb der Raumtemperatur liegen kann. Diese Vorhersage hatte zur Folge, dass Forschergruppen aus aller Welt versuchten, einen verdünnt magnetischen Halbleiter auf ZnO-Basis herzustellen (siehe z. B. [Özg05, Kas08]). Die dabei erzielten Ergebnisse und der Ursprung des beobachteten Ferromagnetismus stellen sich jedoch bis heute sehr kontrovers dar und es bedarf einer Kombination aus strukturellen und magnetooptischen Analysemethoden um ein aussagekräftiges Bild über die Art und Auswirkung einer magnetischen Dotierung von ZnO zu erhalten [Coe05, Och09, Kit06a].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Rekombinationsdynamik in magnetisch dotierten sowie undotierten Nanopartikeln aus ZnO und CdSe. Dabei soll zum einen die Frage geklärt werden, wie die magnetischen Dotierstoffe in die elektronische Struktur der Halbleiter eingebaut sind. Darüber hinaus soll gezeigt werden, wie der Nachweis einer Austauschkopplung der Ladungsträgerspins mit den Spins der magnetischen Dotierstoffe erbracht werden kann. Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- In Kapitel 1 werden zunächst die für ein Verständnis dieser Arbeit erforderlichen physikalischen Grundlagen beschrieben. Ein Augenmerk liegt dabei zunächst auf der Kristall- und Bandstruktur von ZnO und CdSe. Danach wird der theoretische Hintergrund zur Bildung von Exzitonen im niederdimensionalen und Volumen-Halbleiter beleuchtet. Im Anschluss daran folgt ein Überblick über die Eigenschaften verdünnt magnetischer Halbleiter. Neben den möglichen Austauschwechselwirkungen von Übergangsmetallionen in Halbleitern wird hier vor allem das Konzept des magnetischen Polarons beschrieben.
- Kapitel 2 stellt die Methoden zur Herstellung und Untersuchung der Halbleiter-Nanopartikel in den Mittelpunkt. Nach einem kurzen Überblick über die verwendeten Synthese- und Strukturanalyseverfahren liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf der PL-Spektroskopie. Da für die Durchführung der Messungen ein Messaufbau für die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie etabliert wurde, wird diese Methode hier ausführlich beschrieben.
- Die optischen Eigenschaften undotierter ZnO-Nanopartikel sind Thema von Kapitel 3. Anhand von PL-Messungen bei Tieftemperatur wird die exzitonische Feinstruktur der Nanopartikel-Lumineszenz diskutiert. Mit Hilfe zeitaufgelöster PL-Messungen können darüber hinaus die einzelnen strahlenden und nicht-strahlenden Rekombinationskanäle identifiziert und zugeordnet werden. Da die optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln im besonderen Maße von den verwendeten Syntheseparametern abhängen, zeigt der letzte Abschnitt dieses Kapitels Messungen an Proben, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.
- Kapitel 4 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen an magnetisch dotierten ZnO-Nanopartikeln vor. Der Fokus liegt dabei auf einer ausführlichen Untersuchung des Einbaus von Cr^{3+} -Atomen in die kristalline Struktur des ZnO. Mit einer Kombination aus strukturellen, optischen und magnetischen Messungen wird gezeigt, dass sich Cr^{3+} -Atome nur bedingt auf substitutionelle Zn-Plätze einbauen und durch eine thermische Behandlung nahezu vollständig aus dem Kristallgitter des ZnO verschwinden. Im Anschluss daran wird anhand von ersten PL-Messungen der erfolgreiche Einbau von Cobalt in ZnO-Nanopartikel demonstriert.
- Die Bildung von exzitonischen magnetischen Polaronen in frei stehenden Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikeln wird Thema von Kapitel 5 sein. Dank der ungewöhn-

lich hohen Austauschfelder zwischen den Exzitonen und den Mn^{2+} -Atomen werden hier erstmals klare Signaturen der Bildung exzitonischer magnetischer Polaronen nahe Raumtemperatur gezeigt. Mit Hilfe von zeitaufgelösten PL-Messungen ist es darüber hinaus möglich, die Dynamik der Polaronbildung über mehrere Zeitskalen zu beobachten.

1. Physikalische Grundlagen

Die Untersuchungen in dieser Arbeit fanden an Nanostrukturen aus CdSe und ZnO statt, die unter anderem mit Übergangsmetallionen dotiert waren. Daher sollen an dieser Stelle zunächst die grundlegenden strukturellen und elektronischen Eigenschaften beider Materialien vorgestellt werden. Im Anschluss wird das Prinzip des Exzitons im Halbleiter vorgestellt und es wird gezeigt, wie sich die Zustände von Exzitonen in Halbleitern reduzierter Dimensionalität ändern. Danach folgt eine Beschreibung verdünnt magnetischer Halbleiter. Hier ist insbesondere interessant, welchen Einfluss der Einbau von Übergangsmetallionen in das Kristallgitter eines Halbleiters hat und wie dieser dadurch seine optischen und magnetischen Eigenschaften ändert. Ein Effekt soll dabei besonders beleuchtet werden. So kann es aufgrund einer Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Exzitonen und denen der Übergangsmetallionen zur Ausbildung eines ferromagnetischen Spinkomplexes kommen - des so genannten magnetischen Polarons.

1.1. Die Kristall- und Bandstruktur der II-VI-Volumenhalbleiter

ZnO und CdSe sind so genannte II-VI-Verbindungshalbleiter, die sich aus Elementen der zweiten Neben- oder Hauptgruppe (z. B. Zn und Cd) und Elementen aus der 6. Hauptgruppe (z. B. O und Se) des Periodensystems zusammensetzen. Die strukturellen Eigenschaften der II-VI-Halbleiter hängen im besonderen Maße von ihrer kristallinen Struktur ab. Dabei sind die zwei häufigsten Strukturtypen, die in dieser Halbleitergruppe vorkommen, die Zinkblende- und die Wurtzitstruktur. Die Wurtzitstruktur, die in dieser Arbeit behandelt wird, ist in Abbildung [1.1](#) dargestellt. Sie besteht aus zwei

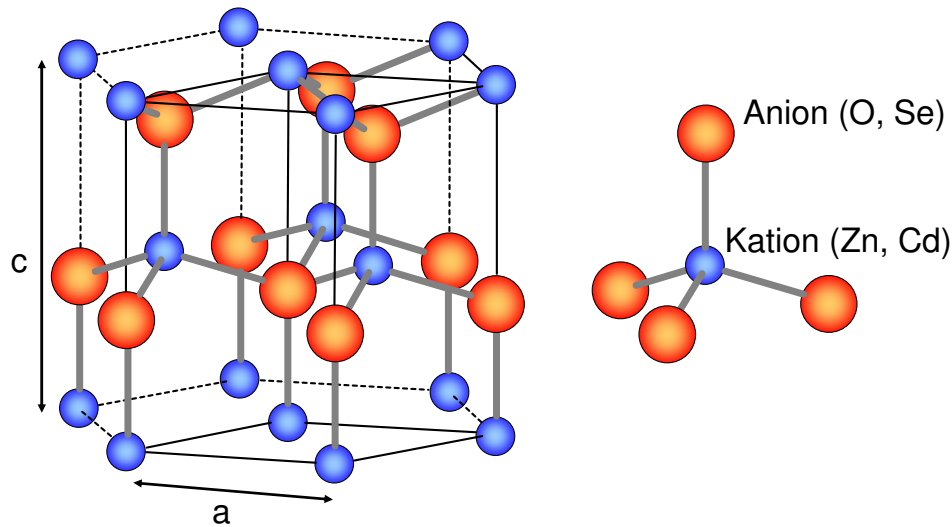


Abbildung 1.1.: Kristallstruktur des Wurtzitgitters mit den Gitterkonstanten a und c .

ineinander gesetzten hexagonal dichtesten Kugelpackungen, die um etwa $\frac{3}{8}$ der Gitterkonstante c in Wachstumsrichtung ([0001]-Richtung) verschoben sind. Jedes Atom ist tetraedrisch von vier Nachbaratomen der anderen Atomsorte umgeben. Somit besitzt die Wurtzitstruktur eine tetraedrische Konfiguration der nächsten Nachbarn. Jedoch ist die Stapelfolge der Wurtzitstruktur (ABAB...) unterschiedlich zur Zinkblendestruktur (ABCABC...). Während die meisten II-VI-Halbleiter in der Zinkblendestruktur aufgebaut sind, liegen die hier untersuchten Halbleiter in der Wurtzitstruktur vor. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass auch das ZnO in der Zinkblendestruktur kristallisieren kann. Da die bevorzugte Kristallstruktur im ZnO jedoch die Wurtzitstruktur ist, erhält man Zinkblende-ZnO beispielsweise durch epitaktisches Wachstum auf kubischen Substraten [Özg05]. Wie sich im Verlauf dieser Arbeit zeigen wird, weist die Wurtzitstruktur aufgrund des fehlenden Symmetriezentrums einen hohen Grad an Anisotropie auf [Ave67, Fas05]. In Kristallen dieses Strukturtyps sind daher interessante, richtungsabhängige Effekte zu erwarten (z. B. Piezo- und Pyroelektrizität).

Die elektronische Bandstruktur eines Wurtzithalbleiters in der Nähe des Γ -Punktes ($k = 0$) ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. Die Differenz zwischen der Leitungsbandunterkante und oberem Valenzbandende entspricht der Bandlücke eines direkten Halbleiters. Das Leitungsband wird dabei aus den durch die Bindung entleerten s -Orbitalen (Zn^{2+} , Cd^{2+}) der Kationen gebildet, während sich die energetisch höchsten Valenzbänder aus den aufgefüllten p -Orbitalen (O^{2-} , Se^{2-}) der Anionen zusammensetzen.

Aufgrund der entleerten s -Orbitale ist der Bahndrehimpuls des Leitungsbandes $l=0$. Da nur ein Elektronendrehimpuls ($s = \frac{1}{2}$) vorliegt, folgt für den Gesamtdrehimpuls und die Magnetquantenzahl $j = \frac{1}{2}$ bzw. $m_{j,e} = \pm\frac{1}{2}$. Der Bahndrehimpuls des Valenzbandes ist $l = 1$, woraus mit dem Elektronenspin $s = \frac{1}{2}$ für die Gesamtdrehimpulse des Valenzbandes $j = l \pm s = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ ($m_{j,h} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$) folgt. In der Wurtzitstruktur sind diese beiden Bänder ($j = \frac{3}{2}$ und $j = \frac{1}{2}$) aufgrund der Kristallfeldaufspaltung energetisch voneinander getrennt, wobei das Band mit $j = \frac{1}{2}$ etwas tiefer liegt. Während das Band mit $j = \frac{3}{2}$ in

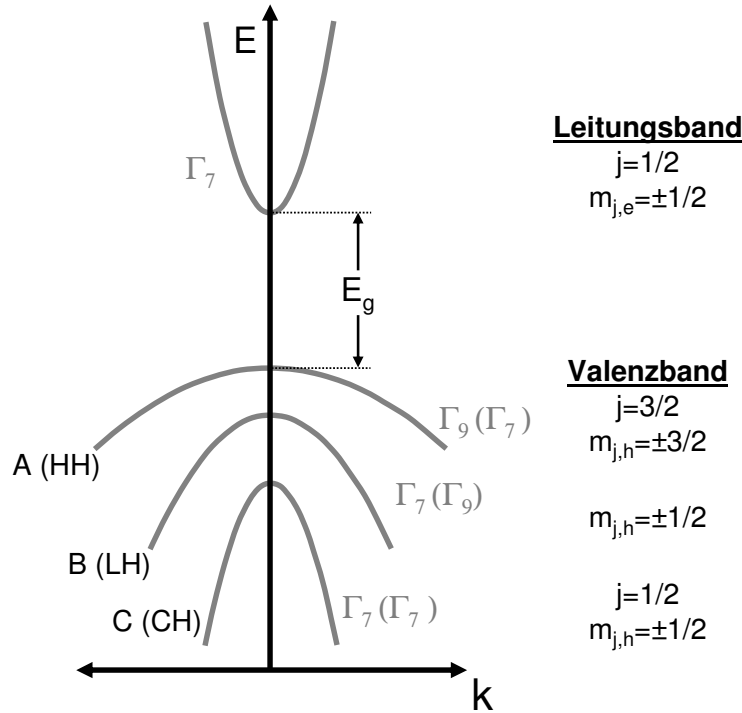


Abbildung 1.2.: Die elektronische Bandstruktur eines Halbleiters mit Wurtzitstruktur nahe des Γ -Punktes ($k = 0$). Für ZnO ergibt sich aufgrund der geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung eine invertierte Valenzbandanordnung (A(Γ_7), B(Γ_9), C(Γ_7)), die in Klammern angegeben ist.

der Zinkblendestruktur entartet ist, ist diese Entartung bei der Wurtzitstruktur durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung teilweise aufgehoben. Das hat zur Folge, dass es zwischen den Bändern mit $m_{j,h} = \pm\frac{1}{2}$ und $m_{j,h} = \pm\frac{3}{2}$ zu einer weiteren Aufspaltung kommt. Die $2p$ -Niveaus sind daher in die drei Subbänder A, B, C mit der Symmetrie Γ_9 , Γ_7 und Γ_7 aufgespalten. Da die effektive Löchermasse (m_h^*) von der Stärke der Verbiegung des jeweiligen Bandes abhängt ($\frac{1}{m_h^*} \propto \frac{\delta^2 E}{\delta k^2}$), werden diese Bänder auch heavy-hole (A), light-hole (B) und crystal-hole (C) Subbänder genannt. Es sei angemerkt, dass es in ZnO

aufgrund der niedrigen Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer in der Wurtzitstruktur untypischen, invertierten Valenzbandanordnung ($A(\Gamma_7)$, $B(\Gamma_9)$, $C(\Gamma_7)$) und somit ebenfalls zu einer unterschiedlichen Drehimpulskonfiguration kommt [Rod04, Mey04]. Die Bandlückenenergien von ZnO und CdSe sind in Tabelle 1.1 zusammen mit einigen wichtigen Materialparametern angegeben. Mit 3,37 eV bei Raumtemperatur gehört ZnO zu den breitbandlückigen Halbleitern.

	ZnO	CdSe
Bandlücke ¹ (eV)	3,37	1,74
Effektive Elektronenmasse ^{2,3} m_e^*	0,28//0,24 [⊥]	0,13//, [⊥]
Effektive Löchermasse ^{2,3} m_h^*	0,59//, [⊥]	$\geq 1//0,4^{\perp}$
Gitterkonstanten a/c (Å)	3,249/5,2042	4,2999/7,0109
Bohrradius a_B (Å)	18 – 23,4	60
Dielektrizitätszahl ϵ_r	8,36	6,3

¹bei Raumtemperatur

²Parallel (/) und senkrecht (\perp) zur c-Achse

³Als Vielfaches der Elektronenruhemasse (m_0)

Tabelle 1.1.: Typische Materialparameter von ZnO- und CdSe-Volumenkristallen in der Wurtzitstruktur [Tri01, Mey04, And01, Mad99, Gu,04].

1.2. Exzitonen im Halbleiter

Wird ein Halbleiter mit einem Photon angeregt, dessen Energie größer ist, als die Bandlücke des Halbleiters, so wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Aufgrund der attraktiven Coulombwechselwirkung kann dieses Elektron nun in einen gebundenen Zustand mit dem entstandenen Loch aus dem Valenzband übergehen. Dadurch entsteht ein Quasiteilchen, das so genannte Exziton. Dieses kann sich frei im Festkörper bewegen und die durch das Photon übertragene Energie durch den

Kristall transportieren. Man spricht daher auch von freien Exzitonen. Da die Lebensdauer von Exzitonen nicht unbegrenzt ist, rekombinieren Elektron und Loch nach kurzer Zeit wieder miteinander, wobei wiederum ein Photon ausgesendet wird. Die Energie dieses Photons entspricht dabei der Bandlückenenergie (E_g), die um die charakteristische Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch (E_x) reduziert ist. E_x wird auch Exzitonenbindungsenergie genannt und kann analog zum Wasserstoffmodell berechnet werden:

$$E_X^n = -\frac{\mu_X \cdot e^4}{2 \cdot (4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2 \cdot n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

- μ_X reduzierte, effektive Masse des Exzitons: $\frac{1}{\mu_X} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$
 e Elementarladung
 ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums
 ϵ_r Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
 \hbar Plancksches Wirkungsquantum

Unter Berücksichtigung des Bohrradius ($a_B = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r\frac{\hbar^2}{\mu_X e^2}$), der den mittleren Abstand zwischen Elektron und Loch angibt, kann Gleichung 1.1 vereinfacht werden und es folgt für $n = 1$:

$$E_X = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r a_B} \quad (1.2)$$

Das Exziton bleibt solange in einem stabilen Zustand, bis die thermische Energie die Exzitonenbindungsenergie überwiegt. Im CdSe beträgt E_X ca. 15 meV [Sch06b], während sie beim ZnO mit etwa 60 meV deutlich höher ist [Mey04]. Die thermische Energie kann aus der Boltzmannkonstante (k_B) und der Temperatur (T) berechnet werden:

$$E_{Therm} = k_B \cdot T \quad (1.3)$$

Bei Raumtemperatur beträgt ihr Wert somit gerade $E_{Therm}(300K) \approx 25,9$ meV. Daraus wird eine Besonderheit des ZnO deutlich. Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht demnach nicht aus, um die starke Bindung des Exzitons im ZnO aufzubrechen. In Halbleitern mit hoher Exzitonenbindungsenergie ($E_X \geq E_{Therm}(300 K)$) sind daher interessante exzitonische Effekte bei Raumtemperatur zu erwarten.

1.2.1. Die Spinstruktur von Exzitonen und optische Übergänge

Es ist bereits bekannt, dass im Valenzband sowohl leichte als auch schwere Löcher existieren, die demnach zur Bildung von Leichtloch- und Schwerlohexzitonen führen können. Zudem folgt aus Abbildung 1.2, dass in Wurtzit-Halbleitern das Leichtlochband vom Schwerlochband energetisch abgespalten ist. In diesem Abschnitt sollen die Spinstruktur und optischen Übergänge in einem DMS mit Wurtzitstruktur beschrieben werden. Für eine spezielle Beschreibung des ZnO sei auf die Dissertation von W. Pacuski verwiesen [Pac07].

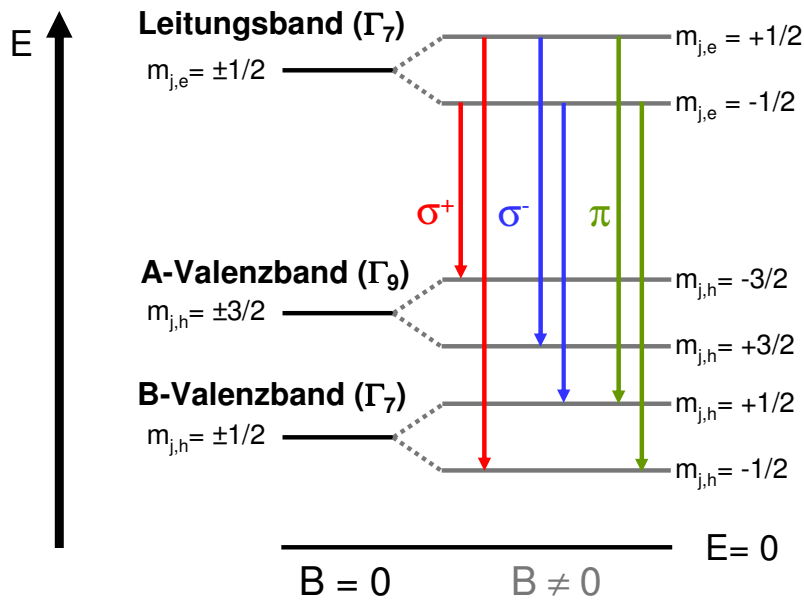


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der erlaubten optischen Übergänge in einem DMS mit Wurtzitstruktur (ohne Inversionssymmetrie) mit und ohne externes Magnetfeld (B) nach Pacuski et al. [Pac06, Pac07]. Das energetisch tiefer liegende Crystal-Hole Band wird dabei vernachlässigt.

Das Schwerlochband stellt den energetisch höchsten Zustand des Valenzbandes dar. In Abbildung 1.3 sind die optischen Übergänge zwischen Elektronen und Löchern schematisch dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass sich die Zustände bei Anlegen eines Magnetfeldes energetisch aufspalten (Zeeman-Aufspaltung). Jetzt kann es jedoch nicht zwischen beliebigen Zuständen zu einem strahlenden Übergang kommen. Photonen besitzen einen Drehimpuls von $\pm\hbar$. Da bei der Rekombination die Drehimpulserhaltung erfüllt sein muss, gelten die optischen Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$, $\Delta s = 0$ [Mes05].

Es sind somit nur die in Abbildung 1.3 eingezeichneten Übergänge (mit $\Delta m_j = \pm 1$ und $\Delta m_j = 0$) optisch erlaubt. Die exzitonische Feinstruktur ergibt sich durch die Kopplung der Elektronenspins an die Schwerlochspins (siehe z. B. [Arc07]). Für die Magnetquantenzahl des Exzitons ergibt sich daher:

$$m_{j,X} = m_{j,e} + m_{j,l} \quad (1.4)$$

Die möglichen Drehimpulsquantenzahlen sind demnach $m_{j,X} = 0$, $m_{j,X} = \pm 1$ und $m_{j,X} = \pm 2$. Da der Drehimpuls bei der Rekombination des Exzitons auf das Photon übertragen wird, enthält das Photon die Spininformation in Form einer messbaren Polarisation. So ist ein Photon, welches bei der Rekombination eines Exzitons mit $m_{j,X} = -1$ entsteht, links-zirkular polarisiert (σ^-), während es im Fall $m_{j,X} = +1$ rechts-zirkular polarisiert ist (σ^+). Die Übergänge mit $\Delta m_{j,X} = 0$ führen zur Emission von π -polarisierten Photonen. Diese Übergänge können nicht entlang der Magnetfeldrichtung beobachtet werden (Faraday-Geometrie), sondern treten nur senkrecht zur Magnetfeldrichtung in Erscheinung (Voigt-Geometrie). Unter Berücksichtigung der optischen Auswahlregeln wird deutlich, dass nur die Spinkonfigurationen $m_{j,X} = 0$ und $m_{j,X} = \pm 1$ optisch aktiv sind (helle Exzitonen). Exzitonen mit $m_{j,X} = \pm 2$ sind optisch nicht aktiv und werden daher auch als dunkle Exzitonen bezeichnet. Wie sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels zeigen wird, ist in niederdimensionalen Strukturen unter Umständen auch eine Emission aus der Rekombination dunkler Exzitonen möglich.

1.2.2. Gebundene Exzitonen

Reale Halbleiter besitzen Defekte, mit denen die freien Exzitonen wechselwirken und sich an diese binden können. Typische Defekte sind neutrale und ionisierte Donatoren bzw. Akzeptoren, die durch Wachstumsfehler oder chemische Verunreinigungen im Kristall entstehen. Im Folgenden soll anhand von ZnO die Bildung gebundener Exzitonen beschrieben werden.

Nimmt man beispielsweise an, dass es aufgrund einer chemischen Verunreinigung zum Einbau eines Fremdatoms der dritten Hauptgruppe auf einen Zn-Platz im Kristallgitter kommt, so stellt das Fremdatom einen Donator dar, der Valenzelektronen an das Gitter abgeben kann. Man spricht in einem solchen Fall von einem ionisierten Donator

(D^+). Wird das Elektron jedoch nicht an das Gitter abgegeben, sondern bleibt an das Donatoratom gebunden, so handelt es sich um einen neutralen Donator (D^0). Typische Donatoren in ZnO sind Aluminium (Al) und Indium (In) [Mey04]. Der Einbau dieser Fremdatome führt zur Ausbildung neuer Zustände in der Bandstruktur des ZnO. Da diese Zustände knapp unterhalb der Leitungsbandkante liegen, spricht man auch von flachen Störstellen. Donatoren können aber auch intrinsischen Ursprungs sein und beispielsweise durch Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen oder durch Sauerstofffehlstellen im Kristall gebildet werden [Dju04]. In diesem Fall liegen die Donatorzustände tief in der Bandlücke des ZnO und werden als tiefe Donatoren bezeichnet. Wird ein Fremdatom der Gruppe V (z. B. Stickstoff oder Phosphor) auf einem Sauerstoffplatz eingebaut, so bildet das Fremdatom einen Akzeptor und man spricht analog von neutralen oder ionisierten Akzeptoren (A^0 , A^-). Auch Akzeptoren können einen intrinsischen Ursprung haben und beispielsweise durch Zn-Fehlstellen (tiefer Akzeptor) im Kristall verursacht werden. Tritt ein Exziton mit einem neutralen Donator in Wechselwirkung, so kann es sich lokalisieren und seine Energie minimieren. Im ZnO werden am häufigsten neutrale donatorgebundene Exzitonen (D^0X) beobachtet, so dass diese im Folgenden etwas genauer betrachtet werden. Die Energie (E_{loc}), mit der das Exziton lokalisiert ist, lässt sich mit der Haynes-Regel berechnen [Hay60]:

$$E_{loc,D^0X} = A' + B'E_D \quad (1.5)$$

Sie besagt, dass die Lokalisierungsenergie eines Exzitons linear von der Bindungsenergie (E_D) eines Elektrons an den Donator abhängt. Während A' und B' empirische Konstanten mit typischen Werten von $A' = -3,8$ meV und $B' = 0,365$ sind, kann E_D , je nach Verunreinigungstyp, unterschiedlich sein [Mey04]. Das an einen neutralen Donator gebundene Exziton hat daher eine Gesamtenergie (E_{D^0X}), die sich aus der Differenz der Energie des freien Exzitons (E_{FX}) und der Lokalisierungsenergie ergibt:

$$E_{D^0X} = E_{FX} - E_{loc,D^0X} \quad (1.6)$$

Bei der Rekombination eines donatorgebundenen Exzitons wird also ein Photon emittiert, das die Energie (E_{D^0X}) hat. Die Bindung von Exzitonen an neutrale oder ionisierte Störstellen ist in Abbildung 1.4 schematisch dargestellt. Wie sich in Kapitel 3

zeigen wird, können sich Exzitonen auch an strukturelle Defekte wie Schrauben- oder Linienversetzungen binden.

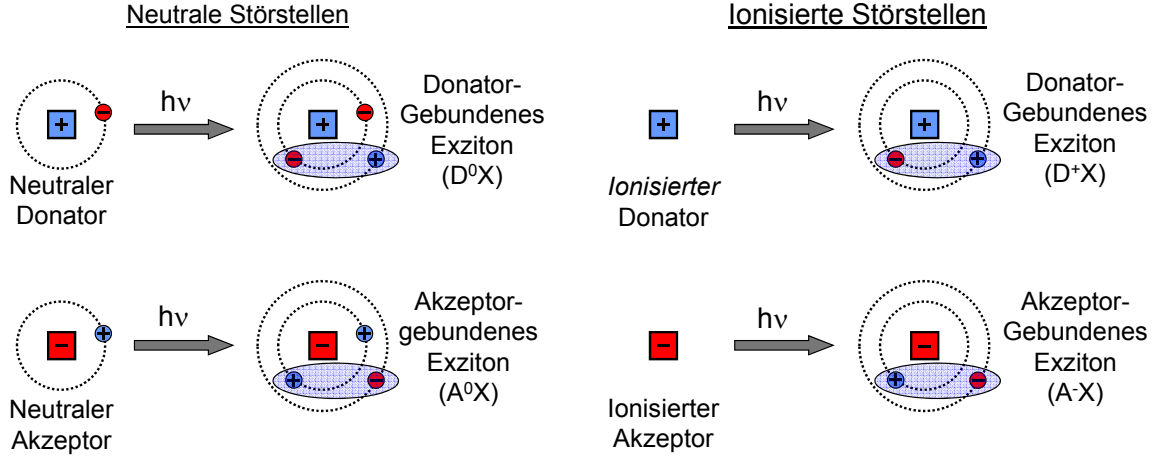


Abbildung 1.4.: Schemabild zu Bildung von Exzitonen, die an neutrale oder ionisierte Störstellen gebunden sind.

1.2.3. Exzitonen im Halbleiter reduzierter Dimension

Die bisherigen Beschreibungen galten für Exzitonen, die sich im Volumenhalbleiter befinden und sich dort frei bewegen oder an Störstellen lokalisieren können. Nun soll untersucht werden, wie sich die exzitonischen Zustände in einem Halbleiter ändern, dessen räumliche Ausdehnung nur einige Vielfache der Gitterkonstante beträgt, also in der Nähe des Bohrradius (a_B) liegt. In diesem Fall gelangt man in den Bereich der Ausdehnung der Exzitonenwellenfunktion und die Bewegung des Exzitons wird eingeschränkt (Confinement¹). Das hat zur Folge, dass die Zustandsdichte ($n(E)$) der Ladungsträger, die in Volumenhalbleitern wurzelförmig ($n(E) \propto \sqrt{E}$) von der Energie abhängt, keinen kontinuierlichen Verlauf mehr aufweist [Ali96]. Bei Nanopartikeln mit dreidimensionalem Confinement kommt es zur Ausbildung einer quasi-diskreten Zustandsdichte, deren Verlauf nun ähnlich dem einzelner Moleküle oder sogar Atome ist [Bra06].

Der quantenmechanische Einschluss der Ladungsträger in Nanopartikeln führt außerdem zu einer Verschiebung der Halbleiterbandlücke [Bru84]. In Abb. 1.5 sind zur Veranschaulichung die normierten Raumtemperatur-PL-Spektren von drei Nanopartikel-

¹engl.: Einsperrung

Proben dargestellt. Bei den Proben handelt es sich um kommerziell erhältliche CdSe-Nanopartikel² mit jeweils unterschiedlichen Kristalldurchmessern von 2,5 nm, 3,8 nm und 6,9 nm, die zur Passivierung der Oberfläche mit einer Hülle aus ZnS umgeben sind. Die Kristalle wurden mit der 351 nm Linie eines Argon-Krypton Mischgas-Lasers (Firma Spectra Physics³, Modell 2080) angeregt und die Spektren mit einem Raman-Spektrometer (Firma Horiba Jobin Yvon, Model 64000UV⁴) aufgenommen. Abbildung 1.5(a) zeigt deutlich, dass die energetische Position der PL je nach Kristalldurchmesser unterschiedlich ist und die PL-Energie bei kleinen Partikeln größer, als bei großen Partikeln. Es kommt also zu einer Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmendem Kristalldurchmesser. Es ist an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass die PL-Energie nicht direkt die Bandlückenenergie widerspiegelt. Sie ist aber dazu geeignet, die Größenabhängigkeit der optischen Eigenschaften in Halbleiter-Nanopartikeln zu demonstrieren. Unter der Annahme eines Halbleiters, der nur aus einem Valenz- und einem Leitungsband besteht, die zudem um $k = 0$ einen parabelförmigen Verlauf haben, kann die Größenabhängigkeit der Bandlücke angenähert werden, indem die effektive Masse als konstant angenommen wird (Effektive-Massen-Näherung). Geht man dabei von einem sphärischen Nanopartikel aus, so geschieht die Annäherung für den Grundzustand durch Berechnung eines kugelförmigen, dreidimensionalen Potenzialtopfs mit unendlich hohen Wänden [Efr00, Tri01]. Brus konnte dadurch zeigen, dass die vom Kristalldurchmesser (d_P) abhängige Energieverschiebung des ersten exzitonischen Übergangs (Bandlücke) in CdE- (E= Schwefel oder Selen) Nanopartikeln näherungsweise wie folgt berechnet werden kann [Bru84, Bru86]:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2(\frac{d_P}{2})^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{d_P}{2}} \quad (1.7)$$

E_g ist die Bandlücke des Volumenhalbleiters. Der zweite Term stellt die so genannte Quantisierungs- oder Confinementenergie dar, die mit kleiner werdendem Kristalldurchmesser zunimmt. Der dritte Term berücksichtigt die attraktive Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Der Coulomb-Term schiebt die Bandlücke mit einer Proportionalität von $\frac{1}{\frac{d_P}{2}}$ zu kleineren Energien. Der Term für die quantenmechanische Lokalisie-

²Firma PlasmaChem, Berlin

³<http://www.newport.com/>

⁴www.jobinyvon.com

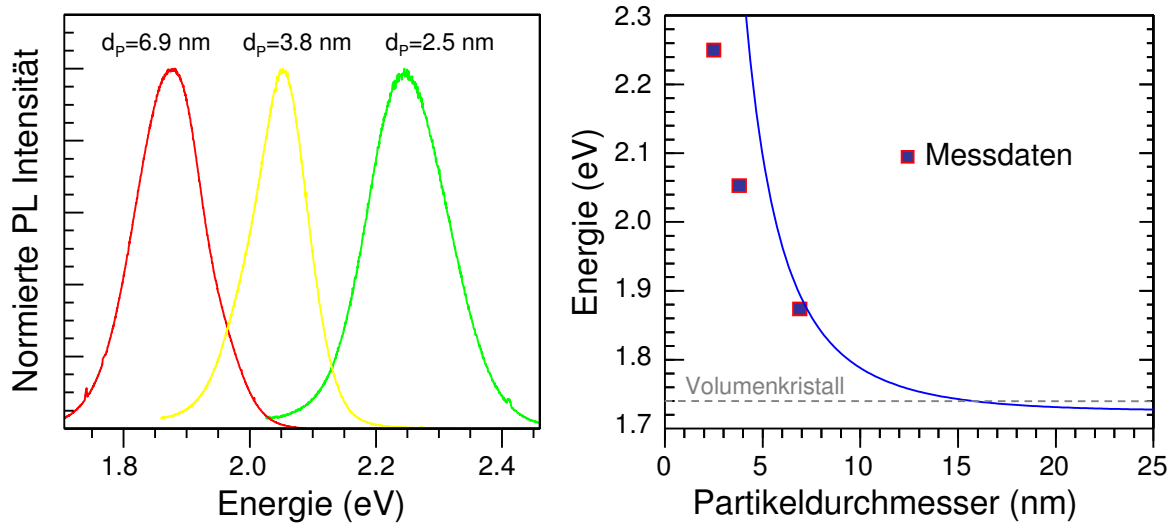


Abbildung 1.5.: a) Normierte PL-Spektren von drei CdSe-Nanopartikel Proben mit unterschiedlichem Durchmesser und einer Hülle aus ZnS. b) Bandlücke von nanokristallinem CdSe in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers nach Gleichung 1.7. Zusätzlich sind die spektralen Positionen der PL-Kurven aus a) über dem Kristalldurchmesser aufgetragen.

ung hingegen schiebt die Bandlücke in Richtung höherer Energien. Der nach Gleichung 1.7 zu erwartende, größenabhängige Verlauf der Bandlücke ist unter Berücksichtigung von Tabelle 1.1 in Abbildung 1.5(b) am Beispiel von CdSe dargestellt. Zudem sind die spektralen Positionen der PL-Spektren aus (a) eingezeichnet. Bei kleinen Nanopartikeln hat der Coulomb-Term (E_C) nur einen kleinen Einfluss und reduziert die Energie nur minimal. Bei großen Kristallen hingegen dominiert E_C und der Einfluss der Quantisierungsenergie wird minimal [Efr00]. Es ist zu erkennen, dass es unterhalb eines Kristalldurchmessers von $d_P \approx 15$ nm zu einer drastischen Vergrößerung der Bandlückenenergie kommt.

Das zuvor angegebene parabolische Modell stellt jedoch nur eine grobe Näherung dar. So konnten unter anderem Bawendi et al. zeigen, dass es schon bei CdSe-Nanopartikeln mit einem mittleren Kristalldurchmesser unterhalb von 80 nm zu einer starken Abweichung der Energielage des optischen Absorptionsmaximums von Gleichung 1.7 kommt [Mur93]. Auch bei den zuvor untersuchten CdSe-Proben mit ZnS-Hülle zeigt sich eine deutliche Abweichung des Modells von der gemessenen PL-Energie (siehe Abb. 1.5(b)). Als eine Ursache dieser Abweichung sei zunächst die Tatsache genannt, dass die PL nicht direkt die Bandlückenenergie widerspiegelt. Bei der optischen Absorptionsmessung wird die

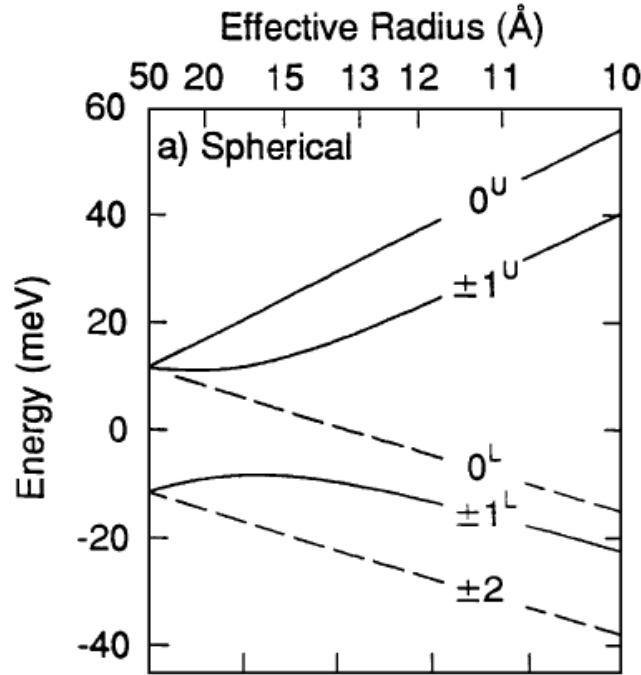


Abbildung 1.6.: Die nach dem Modell von Efros et al. resultierende exzitronische Feinstruktur eines sphärischen, hexagonalen CdSe-Nanopartikels in Abhängigkeit des Radius [Efr00]. Die durchgezogenen Linien stellen dabei die optisch aktiven Zustände dar.

Bandlücke aus der energetischen Position des ersten exzitronischen Übergangs bestimmt. Wie sich im Verlaufe dieser Arbeit noch zeigen wird, kann die Position des PL-Spektrums jedoch deutlich von diesem Wert abweichen, da es unter anderem gerade bei kleinen Nanopartikeln häufig zu einer Stokesverschiebung zwischen der Absorption und der PL kommt [Efr00]. Eine weitere wichtige Ursache für die Abweichung der Messdaten von Gleichung 1.7 liegt darin, dass hier sowohl die effektiven Massen, als auch die Dielektrizitätskonstanten für den Volumenhalbleiter angenommen wurden. Darüber hinaus spielen in kleinen Nanopartikeln auch die Oberfläche der Partikel und die Elektronen-Loch-Wechselwirkung eine wichtige Rolle [Efr00, Tri01]. Die elektronische Bandstruktur von Halbleitern ist zudem wesentlich komplizierter (siehe Abb. 1.2) und es müssen alle Subbänder in die Berechnung der exzitronischen Feinstruktur in nanokristallinen Halbleitern einbezogen werden. Die nach einem Modell von Efros et al. resultierende, theoretische Größenabhängigkeit der exzitronischen Feinstruktur in einem sphärischen, hexagonalen CdSe-Nanopartikel ist in Abbildung 1.6 dargestellt [Efr00]. Die exzitronischen Zustände können in zwei Gruppen eingeteilt werden, wobei die eine ($|m_{j,X}| = 2, 1^L$) der Auf-

spaltung des A-Valenzbandes und die andere ($|m_{j,x}| = 0^L, 1^U, 0^U$) der Aufspaltung des B-Valenzbandes aus Abbildung 1.2 im Exzitonenbild zugeordnet wird [Nor90]. Dabei stellt die Zahl eines jeweiligen Zustandes den Betrag des Drehimpulses dar, während der hochgestellte Index den energetisch niedrigeren (L) bzw. höheren (U) Zustand kennzeichnet. Es zeigt sich, dass die einzelnen exzitonischen Zustände bei kleiner werdendem Nanopartikelradius untereinander aufspalten. Die Ursache für diese zusätzliche Aufspaltung liegt in der Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern die in Halbleiter-Nanopartikeln zum Tragen kommt. Die Größe dieser Aufspaltung ist dabei umso größer, je kleiner die Nanopartikel sind. Der Grundzustand wird durch ein dunkles Exziton ($m_{j,x} = \pm 2$) gebildet, das sich bei Verringerung der Kristallgröße ebenfalls vom nächst höheren optisch aktiven Grundzustand ($m_{j,x} \pm 1$) absplaltet.

Da dunkle Exzitonen durch Photonen weder erzeugt noch vernichtet werden können, kommt es bei resonanter Anregung je nach Polarisierung des anregenden Lichtes zu einer Besetzung der nächst höheren, optisch aktiven Zustände (mit $m_{j,x} = \pm 1$). Unter nicht resonanter Anregung werden dagegen zunächst nicht polarisierte Ladungsträger erzeugt. Diese können anschließend in die niederenergetischen $\pm 1^U$ - und $\pm 1^L$ -Zustände relaxieren von wo aus es schließlich zur thermischen Relaxation in den Grundzustand ± 2 kommt. Die strahlende Rekombination eines Exzitons mit $m_{j,x} = \pm 2$ ist optisch verboten und kann nur unter Beteiligung eines LO-Phonons erfolgen [Efr00]. Daher ergibt sich für diesen Übergang eine lange strahlende Zerfallszeit von $\tau_r \approx 0,3\text{-}1,4 \mu\text{s}$ [Nir95, Bea08a]. Aus Abbildung 1.6 folgt also, dass es zu einer größenabhängigen Stokesverschiebung (ΔE) zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum kommt. Bei resonanter Anregung ergibt sich die Größe von ΔE aus der Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten optisch aktiven Zustand ($m_{j,x} = \pm 1$) und dem Grundzustand ($m_{j,x} = \pm 2$). Neben der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung wird in der Literatur auch ein Beitrag akustischer Phononen zur Stokesverschiebung diskutiert [Lip07]. Für eine detaillierte Übersicht zur Berechnung der exzitonischen Feinstruktur in Nanopartikeln sei an die weiterführende Literatur verwiesen [Efr00, Efr96].

1.3. Verdünnt magnetische Halbleiter am Beispiel des Mangans

Bei verdünnt magnetischen Halbleitern sind einige der Kationen-Plätze (Cd, Zn, ...) des Wirtskristalls mit paramagnetischen Ionen belegt. Aufgrund der nur teilweise gefüllten d -Schale eignen sich zur Herstellung von DMS besonders die $3d$ -Übergangsmetalle. Nach der Hund'schen Regel sind bei halb oder geringer gefüllter $3d$ -Schale die Spins der d -Schalenelektronen parallel zueinander ausgerichtet, so dass sich daraus ein großes magnetisches Moment (Spin) ergibt.

Das Mangan mit der Elektronenkonfiguration $(\text{Ar})4s^23d^5$ besitzt eine halbgefüllte d -Schale und somit den größtmöglichen Gesamtspin. Da der Bahndrehimpuls verschwindet ($L = |\sum_i l_i| = 0$) tragen nur die Spinnmomente zum Magnetismus bei ($S = |\sum_i s_i| = \frac{5}{2}$) [Fur88a]. Daraus ergibt sich ein Landéscher g -Faktor von $g_{Mn} = 2$ und für den Gesamtdrehimpuls folgt $J = L + S = \frac{5}{2}$ [Seu02a]. Der Zustand parallel ausgerichteter Spins der d -Schalen-Elektronen ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) stellt den Grundzustand des Mangansystems dar und erhält nach spektroskopischer Notation (S, P, D, F, G für $L = 0, 1, 2, 3, 4$) die Bezeichnung $^{(2s+1)}L$. Mit $s = 5/2$ und $L = 0$ folgt für den Grundzustand somit die Bezeichnung 6S . Durch Umklappen des Spins eines d -Schalenelektrons ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) kann das Mn^{2+} -Ion in einen angeregten Zustand gebracht werden, worauf sich der Gesamtspin auf $S = \frac{3}{2}$ reduziert [Fur88a, Hal09]. Die Bezeichnung des ersten angeregten Zustands erfolgt wiederum nach spektroskopischer Notation mit 4G . Wird ein Mn^{2+} -Atom substitutionell auf einen Kationenplatz eingebaut, so erfährt es den Einfluss des Kristallfeldes der umgebenden Anionen. Der Grundzustand 6S ist nicht entartet und wird nicht vom Kristallfeld beeinflusst [Fur88a, Hal09]. Nach Kristallfeld-Notation erhält er die Bezeichnung 6A_1 . Der erste angeregte Zustand (4G) spaltet unter dem Einfluss des Kristallfeldes in vier weitere Zustände auf (siehe Abb. 1.7). Der energetisch niedrigste Zustand wird dabei wiederum nach Kristallfeld-Notation mit 4T_1 bezeichnet.

Normalerweise sind Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen in freien Mn-Atomen aufgrund der Auswahlregeln verboten. Für Mn^{2+} -Ionen im Kristallfeld werden diese Übergänge jedoch möglich. Der energetisch niedrigste Übergang $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ ist im Bereich um ca. 2,2 eV zu beobachten und dominiert, gerade bei hohen Mn-Konzentrationen, die optische Emission Mn-dotierter breitbandlückiger II-VI-

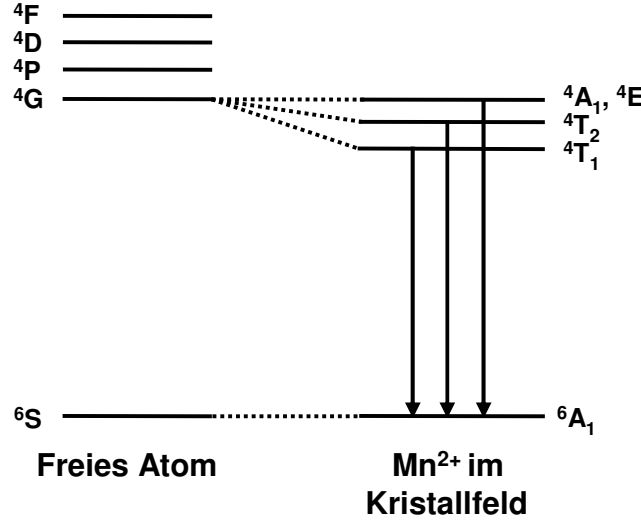


Abbildung 1.7.: Schematische Darstellung der Aufspaltung des ersten angeregten Zustands ($4G$) im Mn^{2+} für ein freies Mangan-Atom und für Mn^{2+} im tetraedrischen Kristallfeld nach Furdyna [Fur88a]. Die vertikalen Pfeile Stellen mögliche strahlende Übergänge dar.

Halbleiter [Bea08b]. Da ein Transfer von Ladungsträgern zum Mangan sehr effizient von statten gehen kann, wird die exzitonische PL des Halbleiters zum Teil drastisch reduziert oder gar ausgelöscht.

Die Besonderheit der DMS liegt nun darin, dass die magnetischen Ionen nicht isoliert im Halbleiter vorliegen. Aufgrund einer starken Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen und den Ladungsträgern kann es zur Ausbildung interessanter magnetischer Effekte kommen [Fur88a]. Geht man von einer geringen Mn-Konzentration ($x < 0,01$) aus, so kann eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Mn-Spins vernachlässigt werden. Die Kopplung eines Ensembles von Mn^{2+} -Spins (\vec{S}_i) an ein externes Magnetfeld in z -Richtung wird durch einen so genannten Hamiltonoperator beschrieben [Sch04]:

$$\hat{H}_z = -g_{Mn}\mu_B \sum_i \vec{S}_i \vec{B} \quad (1.8)$$

Mit Hilfe der Molekularfeldnäherung kann die Gesamtheit aller Spinmomente in Magnetfeldrichtung thermodynamisch gemittelt werden, so dass die Magnetisierung des Systems folgendermaßen beschrieben werden kann [Ash76]:

$$M = -g_{Mn}\mu_B x N_0 \langle S_z \rangle \quad (1.9)$$

Dabei sind x die Mn-Konzentration und N_0 die Kationenplätze pro Einheitszellenvolumen ($[N_0] = \frac{1}{m^3}$). Die Projektion $\langle S_z \rangle$ der gemittelten Spins in Magnetfeldrichtung ergibt sich in Abhängigkeit der Temperatur (T) zu [Mac94a]:

$$\langle S_z \rangle = -S \cdot B_S \left(\underbrace{\frac{g_{Mn}\mu_B \cdot S \cdot B}{k_B T}}_v \right) \quad (1.10)$$

B_S ist die Brillouinfunktion für einen Gesamtspin von S . Sie beschreibt die Magnetisierung eines Paramagneten in einem externen Magnetfeld:

$$B_S(v) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}v\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}v\right) \quad (1.11)$$

Für das Mangansystem ($S = \frac{5}{2}$) erhält man schließlich die Magnetisierung zu:

$$M = g_{Mn}\mu_B x N_0 \frac{5}{2} \cdot B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{5g_{Mn}\mu_B B}{2k_B T} \right) \quad (1.12)$$

1.3.1. Die Austauschwechselwirkung zwischen Mn^{2+} -Ionen

Mit der Einschränkung von Gleichung 1.10 auf relativ kleine Mn-Konzentrationen, wurde der Tatsache Rechnung getragen, dass es bei hohen Konzentrationen zu einer antiferromagnetischen Kopplung benachbarter Mn^{2+} -Spins kommt. Dieser auch Superaustausch genannte Mechanismus geschieht indirekt und wird über das p -Orbital eines dazwischenliegenden Anions vermittelt [Fur88a]. Die so genannte d - d -Austauschwechselwirkung kann mit dem folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden [Lar88, Sch04]:

$$\hat{H}_{ij}^{dd} = - \sum_{i,j} J_{i,j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.13)$$

Die Berechnung erfolgt aus der Summation über alle Mn^{2+} -Spins S_i und S_j an den Orten R_i und R_j . $J_{i,j}$ ist dabei das Austauschintegral zwischen lokalisierten Mn^{2+} -Spins, die sich im Abstand ($|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$) zueinander befinden. Da die d - d -Austauschwechselwirkung deutlich größer ist, als die direkte Dipol-Wechselwirkung zwischen den Mn^{2+} -Spins,

kommt es zur Ausbildung antiferromagnetischer Bereiche (Cluster⁵) mit verschwindendem magnetischen Moment. Das hat zur Folge, dass die Projektion der Mn^{2+} -Spins in Magnetfeldrichtung angepasst werden muss und anstatt des Mn^{2+} -Spins (S) ein effektiver Gesamtspin ($S_{eff} < S$) und eine erhöhte effektive Spintemperatur ($T_{eff} = T + T_0$) eingeführt werden müssen. Phänomenologisch macht sich die Einführung eines solchen Anpassungsparameters in einer erst bei höheren externen Feldern erreichbaren Sättigungsmagnetisierung bemerkbar. Alternativ kann eine effektive Mn-Konzentration eingeführt werden, die den reduzierten Gesamtspin berücksichtigt:

$$x_{eff} = \frac{S_{eff}}{S}x \quad (1.14)$$

Der veränderte Gesamtspin muss ebenfalls bei der Beschreibung der Brillouinfunktion berücksichtigt werden und es folgt daher für die Magnetisierung:

$$M(B, T) = N_0 x_{eff} g_{Mn} \mu_B S \cdot B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{5 g_{Mn} \mu_B B}{2 k_B T_{eff}} \right) \quad (1.15)$$

1.3.2. Die Austauschwechselwirkung zwischen Exzitonen und Mn^{2+} -Ionen am Beispiel von CdMnSe

Die Mn^{2+} -Ionen im Halbleiter können nicht nur untereinander direkt oder indirekt wechselwirken, sondern es kommt auch zu einer Wechselwirkung der d -Orbitale mit den s und p -Elektronen aus dem Leitungs- bzw. Valenzband des Halbleiters. So führt die starke pd -Hybridisierung zwischen den $3d^5$ -Elektronen des Mangans und den Valenzbandelektronen zunächst zu einer starken antiferromagnetischen Kopplung der jeweiligen Spins. Zum anderen führt die Coulombwechselwirkung zwischen Bandelektronen und den lokalisierten Elektronen der Mn^{2+} -Ionen zu einer parallelen Ausrichtung und somit zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung. Diese $sp-d$ -Austauschwechselwirkung ist der Grund für die interessanten magnetooptischen Effekte, die in verdünnt magnetischen Halbleitern zu beobachten sind. Die Beschreibung der Kopplung der Ladungsträgerspins an

⁵engl.: Anhäufung

die Spins der lokalisierten Mn^{2+} -Ionen erfolgt wiederum über einen Hamiltonoperator [Fur88a]:

$$\hat{H}_{exc} = - \sum_{\vec{R}_i} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{s} \quad (1.16)$$

J^{sp-d} ist das $sp-d$ -Austauschintegral und \vec{S}_i und \vec{s} sind die Spins der Mn^{2+} -Ionen und der Bandelekttronen am Ort \vec{R}_i bzw. \vec{r} . Die Summation erfolgt schließlich nur über die mit Mn^{2+} -Ionen besetzten Gitterplätze.

Da die Wellenfunktion der Ladungsträger über einen weiten Bereich des Gitters ausgeht ist, schließt sie auch eine hohe Anzahl von Mn^{2+} -Ionen ein, mit denen es schließlich zur Wechselwirkung kommt. Wie schon bei Gleichung 1.10 können daher im Rahmen der Molekularfeldnäherung die Spinoperatoren durch ihren thermischen Mittelwert $\langle S \rangle$ ersetzt werden. Aus dem gleichen Grund kann Gleichung 1.16 weiter vereinfacht werden indem die Summation über alle Kationenplätze durchgeführt wird. Die Tatsache, dass nicht jeder Kationenplatz mit Mn^{2+} -Ionen belegt ist, wird mit der Einführung der Mn-Konzentration x berücksichtigt [Fur88a]. Unter Annahme eines externen Magnetfeldes entlang der z -Achse folgt:

$$\hat{H}_{exc} = s_z \langle S_z \rangle x \sum_{\vec{R}} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.17)$$

Eine Diagonalisierung des Hamiltonoperators liefert schließlich die Spineigenwerte und somit die Austauschenergien im Leitungsband (LB) und Valenzband (VB):

$$E_{exc}(LB) = -N_0 x \alpha m_{j,e} \langle S_z \rangle \quad m_{j,e} = \pm \frac{1}{2} \quad (1.18)$$

$$E_{exc}(VB) = -\frac{1}{3} N_0 x \beta m_{j,h} \langle S_z \rangle \quad m_{j,l} = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \quad (1.19)$$

Dabei sind $N_0 \alpha > 0$ und $N_0 \beta < 0$ die Austauschkonstanten des Leitungs- bzw. Valenzbandes und spiegeln somit direkt die ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung wider.

Es kommt also bei Anlegen eines externen Magnetfeldes zu einer zusätzlichen Zeeman-Aufspaltung im Leitungs- und Valenzband. Die Stärke kann dabei bei weitem den Wert übersteigen, der für einen nichtmagnetischen Halbleiter zu erwarten ist (vergleiche Abb. 1.3) [Fur88a]. Man spricht daher auch von einer Riesen-Zeemanaufspaltung. Für ein hel-

les Exziton mit $m_{j,x} = \pm 1$ ergibt sich somit bei einem Magnetfeld entlang der z-Achse [Seu02a]:

$$\Delta E_z = \Delta E^{m_{j,x}=-1} - \Delta E^{m_{j,x}=+1} \quad (1.20)$$

mit

$$\Delta E^{m_{j,x}=-1} = E_{exc}^{+\frac{1}{2}}(LB) + E_{exc}^{-\frac{3}{2}}(VB) \quad (1.21)$$

und

$$\Delta E^{m_{j,x}=+1} = E_{exc}^{-\frac{1}{2}}(LB) + E_{exc}^{+\frac{3}{2}}(VB) \quad (1.22)$$

Auch hier können, analog zu Gleichung 1.12 die gemittelten Spinprojektionen durch die Magnetisierung ersetzt werden, so dass die durch die *sp-d*-Austauschwechselwirkung verursachte Zeeman-Aufspaltung folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$\Delta E_z = N_0(\alpha - \beta)x_{eff}SB_{\frac{5}{2}} \left(\frac{5g_{Mn}\mu_B B}{2k_B T_{eff}} \right) \quad (1.23)$$

1.3.3. Das exzitonische magnetische Polaron

In Abschnitt 1.2.2 wurde gezeigt, dass Exzitonen, die sich im Halbleiter frei bewegen, ihre Energie minimieren können, indem sie sich an eine Störstelle binden. Eine weitere Möglichkeit der Energieabsenkung soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

Nimmt man einen verdünnt magnetischen Halbleiter an, bei dem 5 % aller Kationenplätze mit Mn^{2+} -Ionen belegt sind ($x = 0,05$), so schließt die Wellenfunktion alleine eines donatorgebundenen Exzitons ca. 300 Mn^{2+} -Ionen ein [Fur88a]. Mit diesen kann das Exziton über die *sp-d*-Austauschkopplung wechselwirken und seine Energie minimieren, indem es die Mn^{2+} Spins in seiner Umgebung polarisiert. Es entsteht somit ein Quasiteilchen, das so genannte magnetische Polaron. Bei der Bildung magnetischer Polaronen spielt die Lokalisierung der Ladungsträger eine wichtige Rolle und es wird in der Regel zwischen freien (FMP) und gebundenen magnetischen Polaronen (GMP) unterschieden, wobei im Falle des GMP die Ladungsträger bereits an eine Störstelle (Donatoren, Akzeptoren) gebunden sind. Sie besitzen gegenüber den FMP-Zuständen

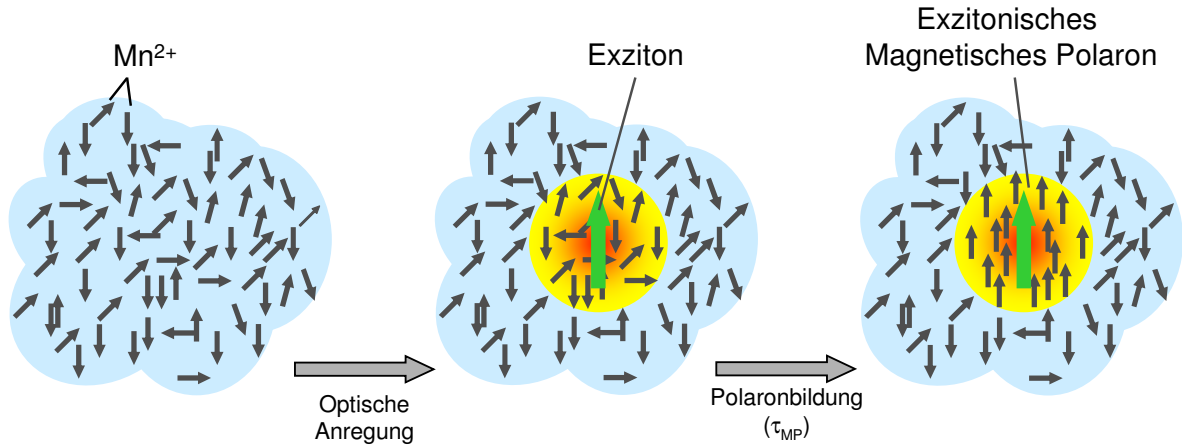


Abbildung 1.8.: Schematische Darstellung der Bildung eines exzitonischen magnetischen Polarons.

eine weitaus höhere Stabilität [Wol88]. FMP-Zustände entstehen durch die Selbstlokalisierung der Ladungsträger an magnetischen Potenzialmulden, die durch die Ausrichtung der Spins der magnetischen Ionen hervorgerufen werden. Freie magnetische Polaronen sind in Volumenhalbleitern mit magnetischen Dotierstoffkonzentrationen unterhalb von 5 % ($x = 0.05$) in der Regel nicht zu beobachten [Sch04]. Es kann jedoch gezeigt werden, dass eine Lokalisierung freier Ladungsträger durch Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung des Kristalls oder hohe Dotierstoffkonzentrationen auch zur Bildung von stabilen magnetischen Polaronen führen kann (lokalisiertes magnetisches Polaron) [Mac94b].

In niederdimensionalen Halbleiterstrukturen dagegen sind selbst freie magnetische Polaronen stabil [Kav93]. In Abbildung 1.8 ist die Dynamik der Bildung eines freien magnetischen Polarons schematisch dargestellt, das im Exzitenenbild auch exzitonisches magnetisches Polaron (EMP) genannt wird. Im thermischen Gleichgewicht sind die Mn^{2+} -Spins willkürlich im Halbleiter verteilt, so dass nach außen hin keine messbare Magnetisierung vorhanden ist. Wird der Halbleiter jedoch optisch z.B. durch einen Laserpuls angeregt, so werden im Halbleiter Exzitonen erzeugt, die nach einer charakteristischen Polaronbildungszeit (τ_{MP}) zur Ausbildung einer ferromagnetisch polarisierten Zone im Bereich der Ausbreitung der Exzitenenwellenfunktion führen, innerhalb derer alle Mn^{2+} -Spins dieselbe Orientierung aufweisen. Das Exziton selber verursacht also ein Austauschfeld B_{MP} , welches auf die Mn^{2+} -Spins wirkt und im Halbleiter eine Magne-

tisierung erzeugt. B_{MP} ist invers proportional zum Lokalisierungsvolumen des Exzitons und kann wie folgt beschrieben werden [Kav99]:

$$\vec{B}_{MP} = \frac{N_0(\alpha - \beta)}{2 \cdot g_{Mn}\mu_B} \cdot \frac{1}{N_0 V_{Ex}} \vec{J}_X \quad (1.24)$$

Dabei definiert der Gesamtdrehimpuls des Exzitons \vec{J}_X die Richtung des Austauschfeldes. Nach der Polaronbildung kann die Magnetisierung also durch ein internes (B_{MP}) und ein externes Magnetfeld (B) beschrieben werden. Die modifizierte Brillouinfunktion hat die Form:

$$M(B, T) = g_{Mn}\mu_B x N_0 S_{eff} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{5g_{Mn}\mu_B(B + B_{MP})}{2k_B T_{eff}} \right) \quad (1.25)$$

Phänomenologisch kann die Bildung eines exzitonischen magnetischen Polarons mit Hilfe von PL-Messungen unter selektiver Anregung beobachtet werden. So ist bei Anregung an oder knapp oberhalb der Bandkante des Halbleiters eine deutliche Rotverschiebung des PL-Maximums gegenüber der Laserenergie zu beobachten [Mac94b]. Da unter selektiver Anregung weitere Relaxations- und Diffusionsprozesse ausgeschlossen werden können, stellt die Größe dieser Rotverschiebung gerade die Polaronbildungsenergie dar, deren Größe über eine Brillouinfunktion mit der Temperatur gekoppelt ist [Gaj79]. Für die resultierende PL-Energie (E_e) im stationären Gleichgewicht folgt daher mit der Bandlückenenergie (E_g) des Halbleiters [Seu02b]:

$$E_e = E_g - \frac{1}{2} N_0(\alpha - \beta) x S_{eff} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{5g_{Mn}\mu_B(B + B_{MP})}{2k_B T_{eff}} \right) \quad (1.26)$$

Die Änderung in der Magnetisierung der Mn^{2+} -Spins führt demnach wiederum zu einer Absenkung der Exzitonenergie. Da die kohärente Ausrichtung der Mn^{2+} -Spins im Austauschfeld des Exzitons ein dynamischer Prozess ist, kann während der Polaronbildung eine transiente Energieabsenkung beobachtet werden:

$$E(t) = E_g - \Delta E(t) \quad (1.27)$$

Nach Seufert et al. kann die Dynamik der Polaronbildung mit einem einfachen exponentiellen Modell beschrieben werden [Seu02b]:

$$\Delta E(t) = E_{MP}(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_{MP}})) \quad (1.28)$$

Für Zeiten $t \gg \tau_{MP}$ ist demnach der stationäre Endwert erreicht und die Energieverschiebung ΔE entspricht der Polaronbildungsenergie (E_{MP}).

2. Experimentelle Methoden

Wie in der Einleitung erläutert, besteht ein wesentliches Ziel dieser Arbeit darin, ein Verständnis für den Einbau magnetischer Ionen in Halbleiter-Nanopartikel zu entwickeln und die Austauschwechselwirkung eben dieser magnetischen Ionen mit den Spins der Ladungsträger im Halbleiter nachzuweisen. Es gibt eine Vielzahl von leistungsfähigen Methoden, die sowohl Aufschluss über die Struktur der Halbleiter, als auch über ihre optischen und magnetischen Eigenschaften geben. In diesem Kapitel sollen nun die verwendeten, experimentellen Techniken beschrieben werden. Dabei wird im ersten Abschnitt zunächst auf die Synthese der Nanopartikel eingegangen und es werden sowohl die Synthese aus der Gasphase, als auch die aus der kolloidalen Lösung kurz vorgestellt. Darüber hinaus soll kurz auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS¹-Spektroskopie) eingegangen werden, die Aufschluss über die lokale Struktur des Halbleiters nach dem Einbau eines Dotierstoffes geben kann. Der zweite Abschnitt wird den Schwerpunkt dieses Kapitels darstellen und die verwendeten optischen Messplätze vorstellen. Neben der zeitintegrierten PL-Spektroskopie zur Charakterisierung der Proben wurden zudem Messungen bei Magnetfeldern bis zu 5 T durchgeführt. Die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie, bei der die Probe mit einem Kurzpulslaser angeregt und die erzeugte, transiente PL mit einer Streak²-Kamera detektiert wird, stellt den Kern der experimentellen Methoden dar. Dabei wird vor allem das Prinzip und die Funktionsweise der Streak-Kamera vorgestellt.

¹engl.: X-ray Absorption Spectroscopy

²engl.: Streifen

2.1. Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln und strukturelle Charakterisierung

Die Eigenschaften von Nanopartikeln können gezielt durch die Syntheseparameter beeinflusst werden. Zwei wichtige Methoden, Nanopartikel herzustellen, sind die Synthese aus der Gasphase und die Synthese aus einer kolloidalen Lösung. Beide Techniken werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

Die optischen und magnetischen Eigenschaften dotierter Halbleiter hängen stark von der Art des Einbaus eines Dotierstoffes in die Kristallstruktur des Halbleiters ab. Eine Möglichkeit, diesen Einbau genauer zu betrachten, stellt die XAS-Spektroskopie dar. Insbesondere die Methoden EXAFS³ und XANES⁴ werden im dritten Abschnitt vorgestellt.

2.1.1. Die chemische Gasphasensynthese von ZnO-Nanopartikeln

Die Herstellung der dotierten und undotierten ZnO-Nanopartikel erfolgte mit Hilfe der chemischen Gasphasensynthese (CVS⁵) [Win02]. Nanopartikel aus der Gasphase besitzen gegenüber denen aus der kolloidalen Lösung häufig den Vorteil, dass sie chemisch besonders rein und die Oberflächen frei von chemischen Liganden sind [Sau92, Pol05]. Aufgrund der einfachen Skalierbarkeit vom Milligramm- zum Tonnenmaßstab stellt die Synthese aus der Gasphase zudem eine kostengünstige Methode zur Massenproduktion von Nanopartikeln dar. Die CVS ist eine Modifikation der technologisch etablierten chemischen Gasphasenabscheidung (CVD⁶), die verwendet wird, um epitaktische Schichten aufzuwachsen. Der Unterschied der CVS gegenüber der CVD liegt dabei in der höheren Prozesstemperatur und einer erhöhten Verweilzeit im Reaktor, die anstatt zur Abscheidung von epitaktischen Schichten, zur Bildung von Partikeln in der Gasphase führt. Abbildung 2.1(a) zeigt schematisch den Aufbau der CVS zur Herstellung undotierter und Cr-dotierter ZnO-Nanopartikel am Institut für Nanopartikel-Prozesstechnik

³engl.:Extended X-ray Absorption Fine Structure

⁴engl.:X-ray Absorption Near Edge Structure

⁵engl.:Chemical Vapor Synthesis

⁶engl.:Chemical Vapor Deposition

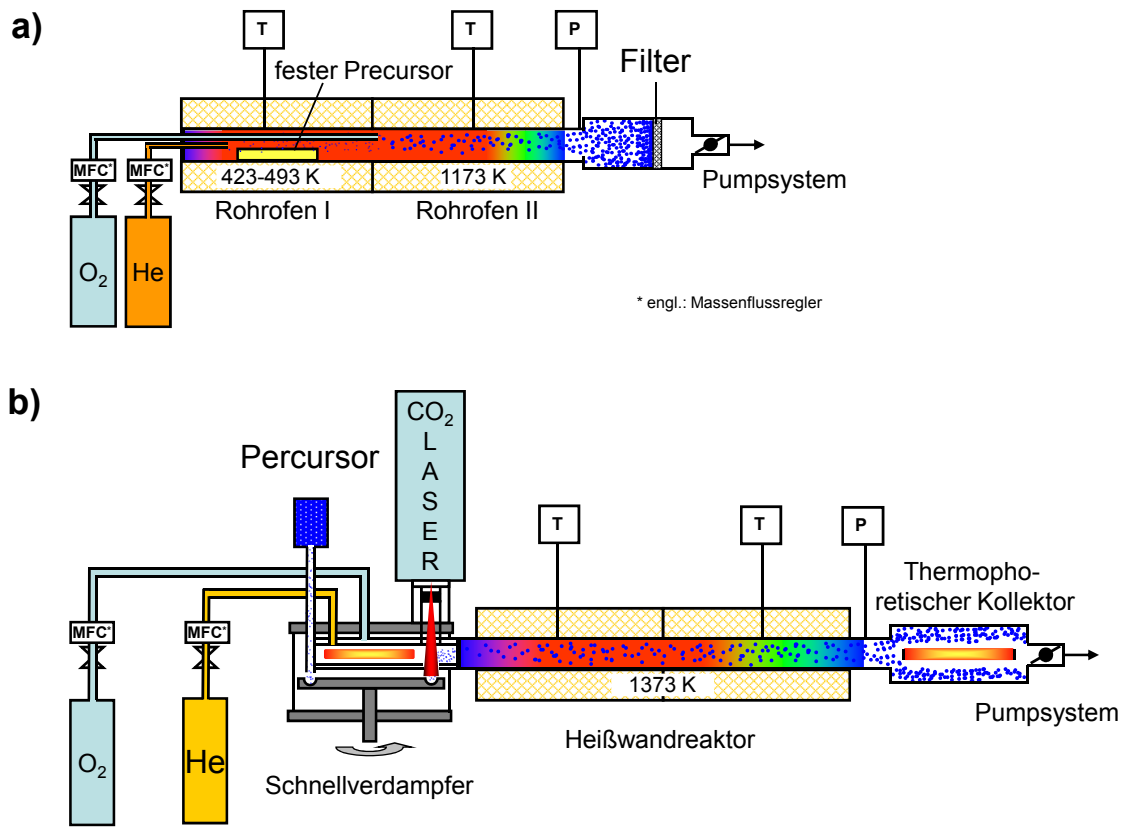


Abbildung 2.1.: Die chemische Gasphasensynthese zur Erzeugung von Cr-dotierten bzw. undotierten ZnO-Nanopartikeln (a) und Co-dotierten ZnO-Nanopartikeln (b) [Jin07, Win07].

der Universität Duisburg-Essen (AG⁷ Winterer). Der Reaktor besteht aus zwei aufeinander folgenden Rohrröfen [Jin07], die unter Umgebungsdruck betrieben werden. In dem ersten dieser Rohrröfen wurden zunächst die Precursor⁸ Zinkacetylacetonat ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) für die undotierten und zusätzlich Chromacetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) für die Cr-dotierten ZnO Nanopartikel bei 423 K bzw. 493 K verdampft.

Mit Hilfe von Helium als Trägergas wurden die verdampften Precursor zusammen mit Sauerstoff in den zweiten Rohrfen geleitet, wo sie schließlich bei 1173 K thermisch zersetzt wurden und zu Primärpartikeln reagierten, die durch Kollision und Koaleszenz (Sinterung) schließlich zu Nanopartikeln wuchsen. Das partikelgeladene Aerosol wurde im Anschluss daran am Reaktorausgang durch einen Papierfilter geleitet und die Par-

⁷AG: Arbeits-Gruppe

⁸engl.: Vorläufersubstanzen des späteren Produkts

tikel entnommen. Zur Synthese Co-dotierter ZnO-Nanopartikel wurde auf einen etwas modifizierten Reaktor zurückgegriffen. Wie in Abbildung 2.1(b) zu sehen ist, wurden die Precursor Cobalt- und Zinkacetat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) nicht wie zuvor in einem Rohofen, sondern in einem Schnellverdampfer unter Verwendung eines hochenergetischen CO_2 -Lasers⁹ verdampft. Dieser hat den Vorteil, dass die Menge des verdampften Precursors über die Laserparameter kontrolliert werden kann [Win07]. Bei 1373 K und 20 mbar konstantem Druck bildeten sich anschließend im Heißwandreaktor die Co-dotierten Nanopartikel, welche anschließend thermophoretisch¹⁰ im Kollektor abgeschieden wurden. Mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung (Modell X'Pert PRO, Firma Panalytical¹¹) wurde anschließend die kristalline Struktur der Partikel untersucht und die erreichte Dotierstoffkonzentration mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX¹²) bestimmt.

2.1.2. Die nasschemische Synthese magnetisch dotierter CdSe-Nanopartikel

Die in dieser Arbeit untersuchten Mn-dotierten CdSe-Nanopartikel wurden von der Gruppe von Prof. Daniel R. Gamelin am Lehrstuhl für Chemie der Universität von Washington in Seattle (AG¹³ Gamelin) aus einer Kolloidlösung hergestellt [Arc07]. Dazu wurde eine Lösung aus 0-0,3 mmol Manganchlorid in 11,8 g Hexadecylamin 1,5 h lang unter Vakuum bei 130 °C verdampft. Wie aus Abbildung 2.2 zu erkennen ist, wurde das Reaktionsgefäß anschließend unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und die Temperatur auf < 80 °C reduziert. Anschließend wurden der Lösung 0.1 mmol des Precursors ($(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Cd}_4(\text{SePh})_{10}]$) und 0.27 mmol Selen Pulver zugefügt. Die Temperatur wurde danach auf 130 °C erhöht und für 1,5 h konstant gehalten. Im Anschluss daran wurde die Temperatur ein weiteres Mal erhöht und schließlich bei 215 °C konstant gehalten, bis die gewünschte mittlere Nanopartikelgröße von $d \approx 4,3$ nm erreicht war. Die Größenverteilung der Kristalle betrug dabei ± 1 nm. Nach dem Wachstum wurde die Lösung schnell

⁹ CO_2 -Laser: Kohlendioxidlaser

¹⁰Thermophorese: Transport kleiner Partikel und gasförmiger Stoffe in einem Temperaturgradienten

¹¹<http://www.panalytical.com/>

¹²engl.: Energy Dispersive X-ray

¹³AG: Arbeits-Gruppe

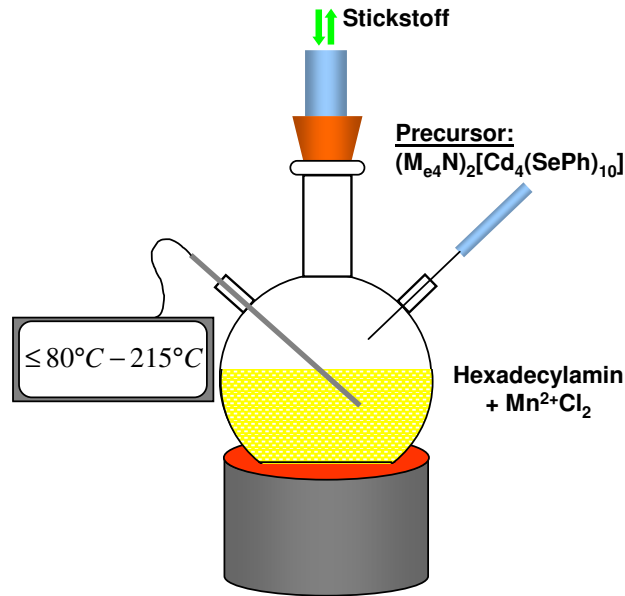


Abbildung 2.2.: Schemabild zur nasschemischen Synthese von Mn-dotierten CdSe-Nanopartikeln.

auf unter 100 °C abgekühlt und die Nanopartikel durch Beigabe einer Mischung aus Toluol und Methanol isoliert, zentrifugiert und schließlich wieder in Toluol resuspendiert. Für die Beschreibung nachfolgender Prozesse zur Entfernung störender Überschussreaktanten und oberflächengebundener Dotierstoffe soll an die weiterführende Literatur verwiesen werden [Arc07]. Die erzielte Dotierstoffkonzentration wurde anschließend mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-AE-Spektroskopie¹⁴) gemessen. Eine Fotografieaufnahme der so erhaltenen Nanopartikel unter Laseranregung bei 364 nm ist in Abbildung 2.3(a) dargestellt. Die Nanopartikel zeigten eine intensive PL-Emission im roten Spektralbereich. In Abbildung 2.3(b) ist eine Aufnahme eines isolierten Mn-dotierten CdSe-Nanopartikels unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu sehen. Man kann erkennen, dass die sphärischen Nanopartikel eine hohe Kristallinität aufweisen. Auf eine ausführliche Diskussion der strukturellen Eigenschaften soll an dieser Stelle verzichtet werden. Es sei jedoch erwähnt, dass Beaulac et al. durch EPR¹⁵- und MCD¹⁶-Messungen den erfolgreichen Einbau von Mn^{2+} -Ionen und eine Riesen-Zeemanaufspaltung nachweisen konnten [Bea08b].

¹⁴Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

¹⁵engl.: Electron Paramagnetic Resonance

¹⁶engl.: Magnetic Circular Dichroism

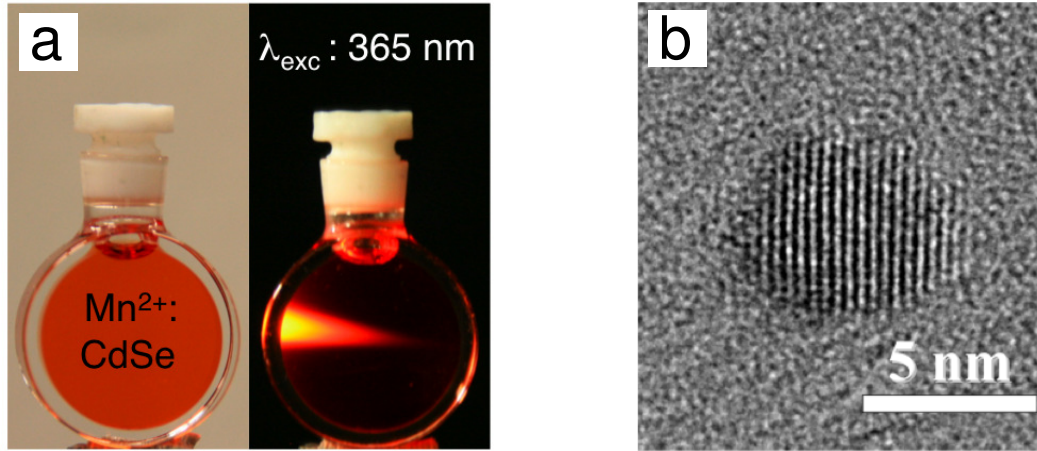


Abbildung 2.3.: a) Fotografieaufnahme der Mn-dotierten CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4,3 nm unter Anregung durch einen Laserstrahl. b) TEM-Aufnahme eines isolierten, Mn-dotierten CdSe-Nanopartikels [Bea09].

2.1.3. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie

Dotiertes ZnO nimmt häufig einen metastabilen Zustand ein, der stark von der Herstellungsmethode und sogar von der Probengeschichte abhängt [Liu08]. Der Ort und der Ladungszustand des Dotierstoffes im Wirtsgitter haben jedoch einen großen Einfluss auf die optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften dotierter Halbleiter. Mit Hilfe der XAS-Spektroskopie lässt sich die Nahordnung um ein Atom herum elementspezifisch untersuchen und somit die Art und Anzahl der Nachbaratome und ihr Abstand zueinander feststellen [Say71]. Des Weiteren gibt sie Aufschluss über die elektronische Struktur, wie beispielsweise die Wertigkeit eines Atoms. Als Quelle bei der XAS-Spektroskopie dient die durch einen Synchrotronspeicherring erzeugte Röntgenstrahlung, welche mit Hilfe eines Kristallmonochromators spektral selektiert wird. Die Röntgenstrahlung mit der Energie E trifft anschließend auf die Probe und wird von dieser, je nach Energie der eintreffenden Strahlung, teilweise absorbiert. Die Schwächung des durch die Probe tretenden Röntgenstrahls wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz wie folgt beschrieben:

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (2.1)$$

Dabei sind $I_0(E)$ und $I(E)$ die Intensitäten vor bzw. hinter der Probe, $\mu(E)$ der energieabhängige Absorptionskoeffizient und d die Dicke der Probe. Das resultierende Absorpti-

onsspektrum weist eine Reihe von Absorptionskanten auf. Sie entsprechen der Anregung der bindungsstärksten Elektronen, die sich auf den innersten Schalen der Elektronenhülle, der *K*- und der *L*-Schale, befinden [Kon87]. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch das XAS-Spektrum an der Zn-*K*-Kante von Cr-dotiertem ZnO, welches von der AG Winterer an der ANKA XAS Beamline in Karlsruhe gemessen wurde. Die Probendicke wurde hinsichtlich der Absorption optimiert, indem die undotierten und Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel in Zellulose oder Stärkepulver verdünnt und zu Pellets gepresst wurden.

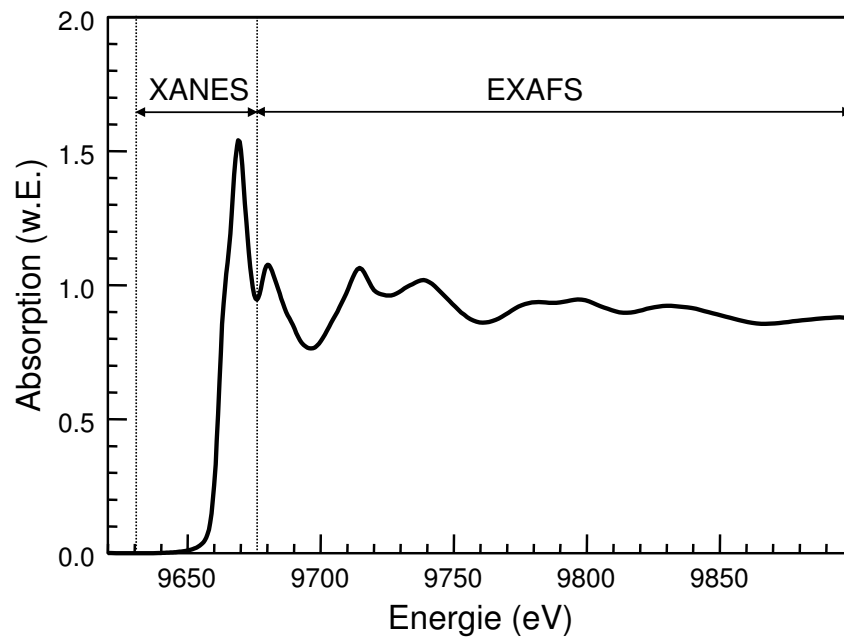


Abbildung 2.4.: XAS-Spektrum an der Zn-*K*-Kante von Cr-dotierten ZnO-Nanopartikeln mit dem kantennahen XANES- und dem darauf folgenden EXAFS-Bereich.

Das XAS-Spektrum in Abbildung 2.4 zeigt deutlich die scharfe Absorptionskante bei ca. 9,66 keV. Der Bereich um die Absorptionskante wird auch XANES-Bereich genannt. Ihre Position gibt beispielsweise Aufschluss über die Wertigkeit eines Atoms. Oberhalb der Absorptionskante werden im EXAFS-Bereich Oszillationen beobachtet. Sie entstehen dadurch, dass nach Absorption der Röntgenquanten ein Photoelektron erzeugt wird, das mit den Elektronen der Nachbaratome wechselwirkt [Say71]. Aus der Frequenz der so entstehenden Oszillation lassen sich schließlich Rückschlüsse auf den Abstand und die Anzahl benachbarter Atome ziehen. Die Analyse der EXAFS-Daten erfolgt zunächst, indem der Vorkantenuntergrund mit Hilfe einer Datenanpassung abgezogen wird und

die Daten normiert werden [Wei06]. Nach Konvertierung in den k -Raum können die Daten schließlich mit Hilfe der umgekehrten Monte Carlo Methode (RMC¹⁷) analysiert werden [Win00]. Die vereinfachte Formel zur Beschreibung von EXAFS-Spektren lautet [Win02]:

$$\chi(k) = A(k) \cdot \sin(2kR + \phi(k)) \quad (2.2)$$

k Wellenzahl

R Abstand zwischen absorbierendem Atom und Nachbaratom

Das EXAFS-Spektrum weist demnach eine Modulation der Amplitude ($A(k)$) und der Phase ($\phi(k)$) auf. Bei der RMC-Analyse wird nun ausgehend von einer Atomkonfiguration das EXAFS-Spektrum eines Systems berechnet, welches schließlich mit dem gemessenen EXAFS-Spektrum verglichen und angepasst wird. Aus dem Ergebnis dieser Anpassung kann schließlich die Paarverteilungsfunktion der untersuchten Probe bestimmt werden. Für eine genaue Beschreibung der EXAFS-Spektroskopie und der Datenanalyse sei an die Übersichtsartikel von Koningsberger und Borovskii et al. verwiesen [Kon87, Bor86].

2.2. Optische Messtechniken

Bei ZnO und CdSe handelt es sich um Halbleiter mit direkter Bandlücke. Werden diese direkten Halbleiter mit einem Laserstrahl angeregt, dessen Energie höher ist, als die Bandlücke, so kommt es zu elektronischen Interbandübergängen vom Valenzband ins Leitungsband. Es bilden sich Elektronen-Loch-Paare, deren Energie zunächst der Energie des eingestrahlt Lasers entspricht. Durch Phononenwechselwirkung können die Ladungsträger nun einen Teil ihrer Energie verlieren und zu den Bandkanten relaxieren, von wo aus sie schließlich unter Aussendung eines Photons rekombinieren können. Das so erzeugte, charakteristische PL-Licht kann nun genau untersucht werden, und ermöglicht Rückschlüsse auf die optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe. So ist es nicht nur möglich, die Intensität des Spektrums bei einer bestimmten Wellenlänge, sondern auch die Dynamik der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern zu messen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Messtechniken verwendet, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden: die zeitintegrierte PL-Spektroskopie, die Magneto-

¹⁷engl.: Reverse Monte Carlo

PL-Spektroskopie - hier befindet sich die Probe zusätzlich in einem starken Magnetfeld und die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie. Letztere hat aufgrund der Verwendung einer Streak-Kamera die Besonderheit, dass mit einer Messung die transiente PL eines ganzen spektralen Bereichs gemessen werden kann. Während die Magneto-PL-Spektroskopie bereits am Lehrstuhl etabliert war, musste zur Untersuchung der Rekombinationsdynamik zunächst ein Messplatz für die optische Kurzzeit-Spektroskopie aufgebaut werden. Um einen Überblick über die grundlegenden optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Proben zu bekommen, wurde darüber hinaus ein Messplatz für zeitintegrierte Messungen aufgebaut.

2.2.1. Die zeitintegrierte Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Untersuchung des Einflusses der Syntheseparameter auf die optischen Eigenschaften undotierter ZnO-Nanopartikel wurde mit Hilfe der zeitintegrierten PL-Spektroskopie durchgeführt. Der von einem Argon-Ionen-Dauerstrichlaser (Modell „Innova 90“, Firma Coherent¹⁸) erzeugte, kollimierte Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 350,7 nm gelangt zunächst auf einen Plasmafilter (Abb. 2.5). Mit diesem Bandpassfilter werden unerwünschte, vom Laser erzeugte Plasmalinien aus dem Strahl herausgefiltert. Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Umlenkspiegels in die optische Achse zwischen Probe und Detektor eingekoppelt. Der Spiegel selbst hat dabei entsprechend dem kleinen Laserstrahldurchmesser ($d_{Laser} = 1,5 \text{ mm}$) einen Durchmesser von nur 5 mm um ein Abschatten der erzeugten Photolumineszenz vor dem Detektor zu verhindern. Mit Hilfe einer Linse aus Quarzglas, die sich auf einem Linearverschiebetisch befindet, wird der Laserstrahl auf die Probe fokussiert, wobei sich der Durchmesser des auf die Probe fokussierten Laserstrahls im Fokuspunkt mit Gleichung 2.3 theoretisch bestimmen lässt:

$$d_{exc} \approx \lambda_{Laser} \frac{f}{D} \quad (2.3)$$

Bei einer Wellenlänge des Lasers (λ_{Laser}) von 350,7 nm, einer Linsenbrennweite von $f = 100 \text{ mm}$ und einem Strahldurchmesser von $D \approx 2 \text{ mm}$ ergibt sich daher ein Wert von $d_{exc} \approx 17,5 \text{ }\mu\text{m}$. Zur Bestimmung des realen Fokusbereichs wurde mit Hilfe

¹⁸<http://www.coherent.com/>

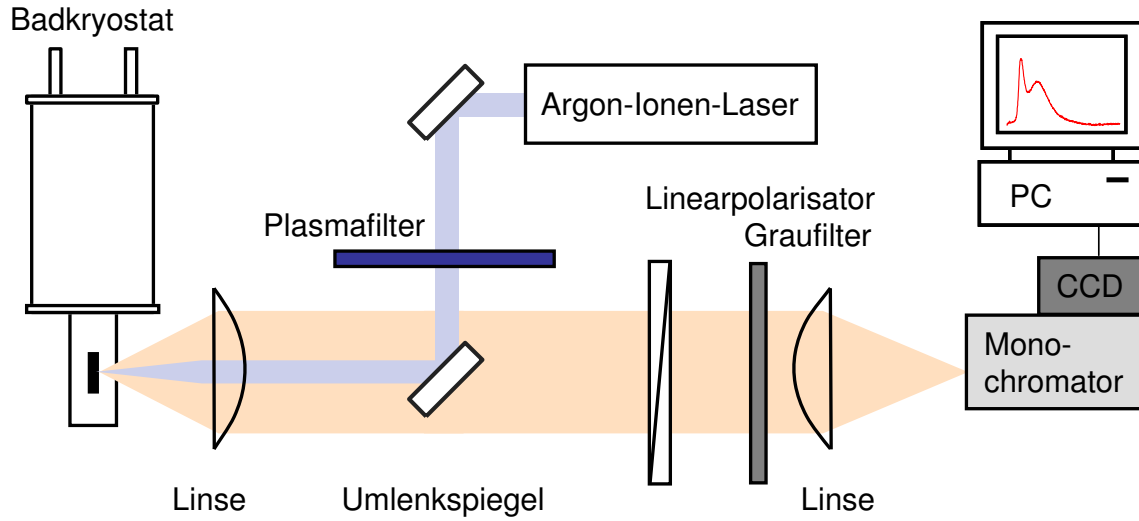


Abbildung 2.5.: Versuchsaufbau zur Messung der zeitintegrierten Photolumineszenz.

zweier Lochblenden (Pinholes) mit einem Durchmesser von 30 bzw. 50 μm und einem optischen Leistungsmessgerät die Transmission des fokussierten Laserstrahls durch das entsprechende Pinhole gemessen. Betrug die Transmission durch das Pinhole mindestens 75 %, so entsprach der Fokussdurchmesser mit einem geringen Fehler der Größe des entsprechenden Pinholes. Je nach Divergenz der verwendeten Anregungsquelle, ihrer Wellenlänge und der Fokussierlinse ergab sich dabei, soweit nicht anders beschrieben, für alle nachfolgenden Messmethoden ein Fokussdurchmesser von 30 - 50 μm .

Die Form und Intensität der gemessenen Photolumineszenz hängt stark von der verwendeten optischen Anregungsdichte (p_{exc}) ab, die sich aus der optischen Leistung des Lasers (P_{Laser}) und der Fläche des auf die Probe treffenden Laserstrahls (mit Fokussdurchmesser d_{exc}) ergibt:

$$p_{exc} = \frac{P_{Laser}}{\pi \cdot \left(\frac{d_{exc}}{2}\right)^2} \quad (2.4)$$

Für temperaturabhängige Messungen können die Proben zusätzlich auf den Kühlfinger eines LHe-Badkryostaten (Modell "Variox", Firma Oxford Instruments¹⁹) aufgebracht werden. Durch eine Heizung am Kühlfinger lässt sich die Probentemperatur so in einem Bereich von 2 K bis 300 K stufenlos regeln.

Die Präparation der Proben für alle nachfolgenden Untersuchungen geschah entweder schon bei der Synthese, durch elektrostatisches Abscheiden der Partikel auf einem undo-

¹⁹www.oxford-instruments.com

tierten Siliziumwaferstück, oder durch Dispergierung der Partikel in Ethanol bzw. Toluol und anschließendes Aufschleudern der Dispersion auf Silizium. Für die Untersuchungen an den kolloidalen CdSe-Nanopartikeln wurden stark verdünnte Dispersionen auf das Silizium aufgeschleudert, um einen Transfer zwischen den Nanopartikeln zu verhindern. Des Weiteren wurden hier die Proben mit einem defokussierten Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 2 mm angeregt. Da die CdSe-Nanopartikel unter optischer Anregung schnell altern, sollte so eine zu hohe Anregungsdichte vermieden werden.

Das erzeugte PL-Licht der Probe wird durch die gleiche Fokussierlinse wieder eingesammelt und gelangt als kollimierter Strahl auf einen gegenüber der Polarisierung des Lasers gekreuzten Linearpolarisator. Dieser hat die Aufgabe den von der Probe reflektierten Laserstrahl (hier vertikal polarisiert) zu blockieren, so dass nur die üblicherweise unpolarisierte PL transmittiert wird. Von da gelangt der Strahl auf einen Graufilter, der die PL bei starken Intensitäten abschwächt und somit den nachfolgenden Detektor vor Überbelichtung schützt. Mit Hilfe einer zweiten Linse wird der Strahl auf den Eintrittsspalt eines Strichgitter-Monochromators (Modell Spectra Pro-300i, Firma Acton Research Corporation²⁰) mit einer fokalen Länge von 300 mm und einer spektralen Auflösung von 0.1 nm²¹ fokussiert. Mit zwei wechselbaren Gittern (150 bzw. 600 Furchen/mm) wird die Photolumineszenz spektral zerlegt und durch die nachfolgende, thermoelektrisch gekühlte CCD²²-Kamera (Modell TE/CCD-1100-PB/UVAR, Firma Roper Scientific²³) detektiert.

2.2.2. Die Magneto-Photolumineszenz-Spektroskopie

Abbildung 2.6 zeigt schematisch den Aufbau für PL-Experimente im Magnetfeld. Als Anregungsquelle dient ein Argon-Ionen-Laser, der mit Hilfe von UV-Optiken eine Wellenlänge von 350,7 nm emittiert. Der kollimierte Laserstrahl gelangt über mehrere Umlenkspiegel und Strahlteilerwürfel auf ein Mikroskopobjektiv (Modell LD-Epiplan 50x/0,6, Firma Zeiss²⁴) mit einer 50-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,6 und wird mit einem Fokusdurchmesser von $d_{\text{Laser}} < 1\mu\text{m}$ auf die Probe fokussiert.

²⁰<http://www.princetoninstruments.com/>

²¹Bei Verwendung eines Gitters mit 1200 Furchen pro mm und einer Spaltweite von 10 μm

²²engl.: Charge Coupled Device

²³<http://www.roperscientific.com/>

²⁴<http://www.zeiss.de>

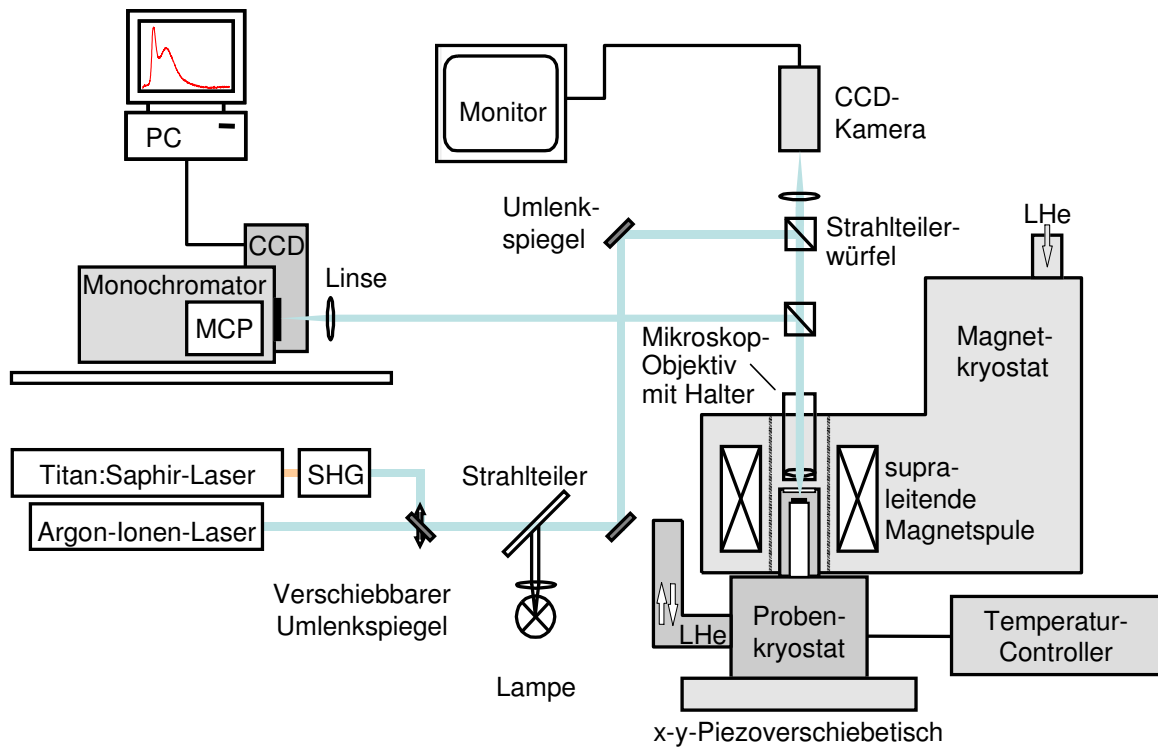


Abbildung 2.6.: Versuchsaufbau zur Messung der Magneto-PL.

Die Probe befindet sich auf dem Kühlfinger eines LHe-Durchflusskryostaten. Mit Hilfe einer Heizung am Kühlfinger lässt sich auch hier die Probentemperatur in einem Bereich von $3,7 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ variieren. Aufgrund seiner Länge von 7 cm kann der Kühlfinger in die Bohrung eines supraleitenden Magneten geschoben werden, der sich ständig in einem Heliumbad befindet. Damit ist es möglich, Magnetfelder von $-5 \text{ T} < B < 5 \text{ T}$ in Faraday-Geometrie an die Probe anzulegen. Die Position des Laserstrahls auf der Probe kann mit Hilfe von elektrostriktiven Antrieben variiert werden, die das Mikroskopobjektiv mit Schrittweiten von ca. 60 nm auf einer Skala von $30 \mu\text{m}$ in lateraler und $100 \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung verschieben. Darüber hinaus kann noch eine Grobverstellung des Kryostaten durch lineare Verschiebetische vorgenommen werden.

Die erzeugte PL wird durch die hohe numerische Apertur des Objektivs effizient eingesammelt und nach Reflexion durch den unteren Strahlteiler mit Hilfe einer Quarzglaslinse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Triax 550, Firma Jobin-Yvon²⁵) mit 550 mm fokaler Länge und einer maximalen spektralen Auflösung von 0.03 nm

²⁵<http://www.jobinyvon.com>

fokussiert. Das durch den Monochromator spektral zerlegte Licht wird schließlich mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera (PCCD2048x512 BI Vis, Firma Jobin-Yvon) detektiert. Für eine ausführliche Beschreibung dieses Aufbaus sei an die Dissertation von S. Halm verwiesen [[Hal09](#)].

2.2.3. Die zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie

Neben der zeitintegrierten ist die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie ein leistungsfähiges Werkzeug, die optischen Eigenschaften von Halbleitern zu untersuchen. So reicht es manchmal nicht aus, die Intensitäten der PL bei verschiedenen Wellenlängen zu untersuchen. Auch aus der Dynamik der PL nach gepulster optischer Anregung können wichtige Informationen über die Lebensdauer und das Relaxationsverhalten freier Ladungsträger oder Exzitonen gewonnen werden. So lassen sich beispielsweise aus dem transienten Signal der PL-Intensität Rückschlüsse auf mögliche nicht-strahlende Rekombinationszentren ziehen [[Özg05](#)]. Doch nicht nur die Intensität kann eine Zeitabhängigkeit aufweisen. Auch die spektrale Position der PL kann sich mit der Zeit ändern, was beispielsweise bei der Relaxation von Ladungsträgern in energetisch niedriger Zustände oder bei einem Energietransfer zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe der Fall ist [[Sch07a](#), [Har83](#)]. Herkömmliche Verfahren der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie benutzen einen Monochromator, um das Signal spektral zu zerlegen und einen Einkanal-detektor (z. B. Photomultiplier), um den zeitlichen Verlauf des Signals an einer festen spektralen Position zu detektieren. Pro Messung lässt sich somit nur der zeitliche Verlauf der Intensität einer bestimmten spektralen Position untersuchen. Mit einer Streak-Kamera, deren Prinzip in diesem Abschnitt vorgestellt wird, lässt sich dagegen der zeitliche Verlauf der PL in einem breiten spektralen Bereich mit einer Messung darstellen. Um die transiente PL von Halbleiter-Nanopartikeln zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Messtechnik der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie etabliert. Abbildung [2.7](#) zeigt den dafür realisierten experimentellen Aufbau. Als Anregungsquelle dient ein modengekoppelter Titan:Saphir-Laser (Modell Mira 900D, Firma Coherent) mit einer Repetitionsrate von 76 MHz, der von einem diodengepumpten Nd:YAG-Laser²⁶ (Leistung: 10 W, Wellenlänge: 532 nm) gepumpt wird. Je nach interner Konfiguration liefert der Titan:Saphir-Laser Pulse im fs- und ps-Bereich, mit einer Pulsbreite von < 200 fs bzw. < 3 ps. Falls nicht

²⁶Nd:YAG-Laser: Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

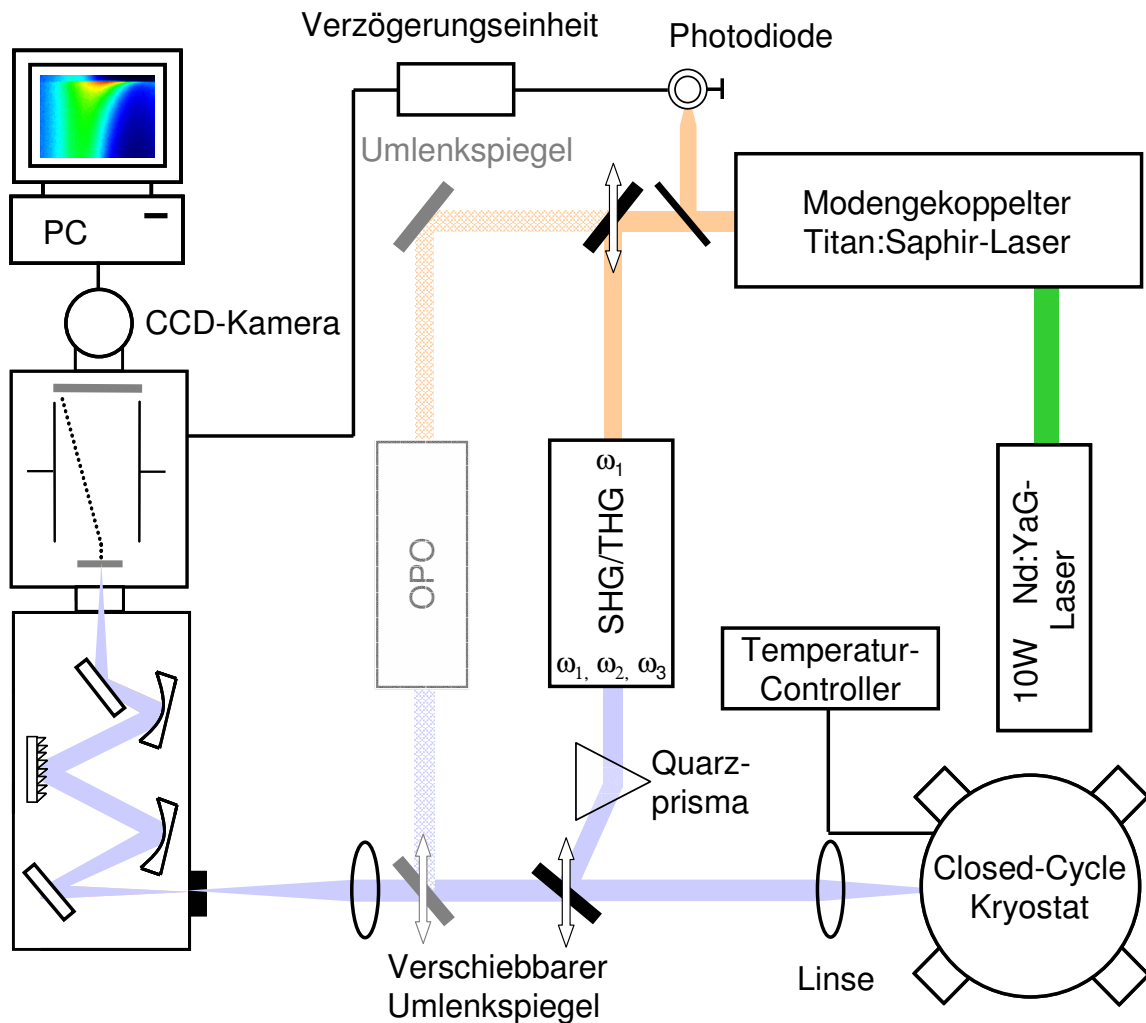


Abbildung 2.7.: Versuchsaufbau zur Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz.

anders erwähnt, sind alle nachfolgend gezeigten Messungen unter ps-Anregung erfolgt. Die Wellenlänge des Lasers lässt sich in einem Bereich von $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$ durchstimmen. Da viele Halbleiter eine Bandlücke besitzen, die größer ist, als die von dem Laser erzeugte Energie, wird die Energie des Lasers zunächst mit Hilfe eines Frequenzverdopplers (SHG²⁷) bzw. -verdreifachers (THG²⁸) umgewandelt. Die SHG nutzt den Effekt, dass ein optisch nichtlinearer Lithiumtriborat-Kristall (LBO) bei Anregung mit einem Laserstrahl (ω_1) die eingestrahlte Laserfrequenz verdoppelt (SHG), was einer Halbierung der Laserwellenlänge entspricht. Dank der hohen eingestrahlten Intensität wird

²⁷engl.: Second Harmonic Generation

²⁸engl.: Third Harmonic Generation

anschließend mit Hilfe eines Beta-Bariumborat-Kristalls (BBO) aus dem verbleibenden Anteil der ersten harmonischen (ω_1) und der zuvor erzeugten zweiten harmonischen (ω_2) eine Summe gebildet, was schließlich zu einer Frequenzverdreifung führt (THG). Somit ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den einzelnen Frequenzen:

$$SHG : \omega_1 + \omega_1 \rightarrow \omega_2 = 2\omega_1$$

$$THG : \omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_3 = 3\omega_1$$

ω_1 Fundamentale Laserfrequenz

ω_2 zweite harmonische Laserfrequenz

ω_3 dritte harmonische Laserfrequenz

Mit Hilfe der Frequenzvervielfachung erweitert sich die nutzbare Wellenlänge somit auf die Bereiche $233 \text{ nm} \leq \lambda \leq 333 \text{ nm}$ bzw. $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$. Parallel dazu kann durch Verschieben eines Umlenkspiegels ein OPO²⁹(Firma APE³⁰) zur Anregung verwendet werden. Dazu ist jedoch zunächst ein Umbau des Titan:Saphir-Lasers in die fs-Konfiguration notwendig. Durch parametrische Verstärkung in einem periodisch gepolten, optisch nichtlinearen Kristall werden in dem OPO Laserwellenlängen in einem Bereich von $525 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ und $1050 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1600 \text{ nm}$ erreicht, die sich mit anderen Lasern nur schwer oder gar nicht erzeugen lassen. Da der OPO zusätzlich über eine interne Frequenzverdopplung verfügt, kann mit dem hier realisierten Messplatz die Anregungswellenlänge in einem Bereich von etwa $240 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1600 \text{ nm}$ nahezu stufenlos variiert werden. Dies ist gerade für quasi-resonante Experimente (siehe Kap. 5.3) interessant, wo der zu untersuchende Halbleiter nur knapp oberhalb der Bandlücke angeregt wird.

Nachdem die gewünschte Anregungswellenlänge eingestellt ist, wird der Strahl anschließend mit Hilfe eines Quarzprismas diffraktiv gereinigt, indem verbleibende, unerwünschte Harmonische aus dem Strahlengang gebeugt werden. Über einen kleinen Umlenkspiegel gelangt der Laserstrahl schließlich auf eine Sammellinse und wird auf die Probe fokussiert. Die Probe selber befindet sich auf dem Kühlfinger eines Closed Cycle-Kryostaten (Modell Optistat V12, Firma Oxford). Als Kühlmittel dient gasförmiges Helium, welches in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Durch periodisches, schlagartiges Entspannen des komprimierten Heliums im Kryostaten kann die Probe bis auf 2,8 K herunter gekühlt

²⁹Abk.: Optisch Parametrischer Oszillator

³⁰www.ape-berlin.de

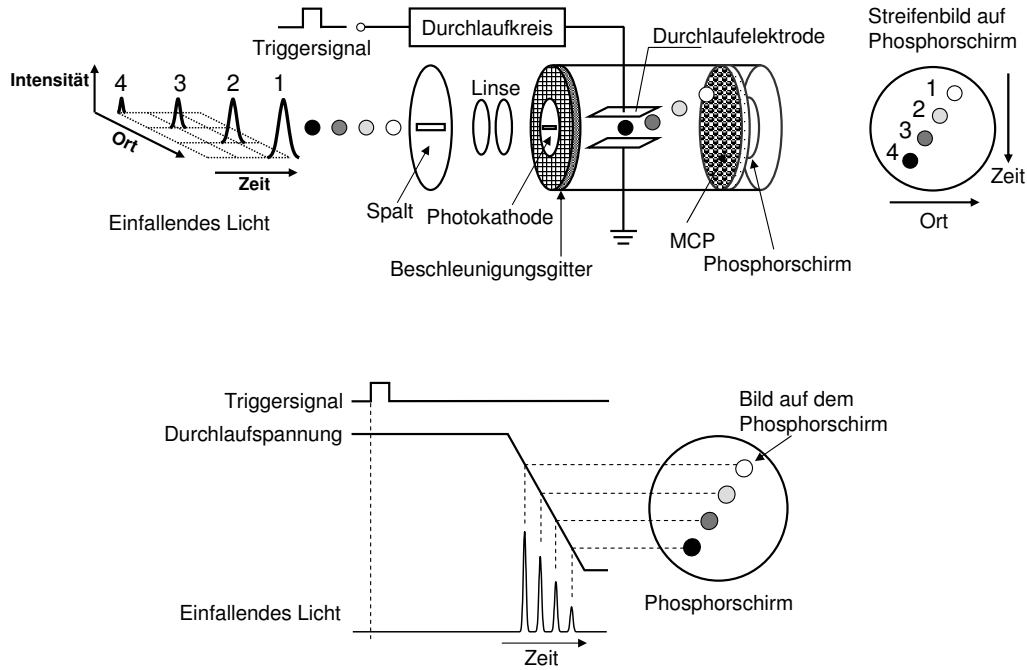


Abbildung 2.8.: Schemabild zur Funktionsweise einer Streak-Kamera [Ham02].

werden. Mit Hilfe eines am Kühlfinger des Kryostaten montierten Heizelements kann die Temperatur in einem Bereich von $2,8 \text{ K} \leq T \leq 325 \text{ K}$ stufenlos eingestellt werden. Die erzeugte PL wird anschließend mit der gleichen Linse eingesammelt. Der kollimierte Strahl trifft dann auf eine zweite Sammellinse und wird mit dieser auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Modell 250IS, Firma Bruker Optics³¹) mit einer spektralen Auflösung von $0,15 \text{ nm}$ ³² fokussiert, der die Möglichkeit bietet, zwischen drei verschiedenen Beugungsgittern (100, 600 und 1200 Furchen/mm) zu wählen. Das spektral zerlegte Licht trifft nun über ein Linsensystem auf die Multialkali-Photokathode (Typ S20, Spektralbereich: 200-900 nm) einer Synchroscan Streak-Kamera (Modell C5680-24 c, Firma Hamamatsu³³) und wird schließlich zeitlich aufgespalten. Die genaue Funktionsweise der Streak³⁴-Kamera wird im Folgenden genauer beschrieben [Ham02].

Abbildung 2.8 zeigt das Funktionsprinzip der Streak-Kamera anhand von vier räumlich und zeitlich versetzten Lichtpulsen. Dabei ist die horizontale, räumliche Trennung gerade analog zu einem durch den Monochromator spektral zerlegten Signal. Die ein-

³¹<http://www.brukeroptics.com/>

³²Bei Verwendung eines Gitters mit 1200 Furchen pro mm und einer Spaltweite von $20 \mu\text{m}$

³³<http://www.hamamatsu.com/>

³⁴engl.: Streifen

zelenen Pulse treffen nun zu unterschiedlichen Zeiten auf die Photokathode, wo proportional zur Intensität jedes Pulses eine bestimmte Anzahl von Photoelektronen erzeugt wird. Diese werden mit Hilfe eines Beschleunigungsgitters und eine daran angeschlossene Hochspannung zunächst beschleunigt. Danach passieren sie die Durchlaufelektroden, an denen eine Sinusspannung (V_{Sweep}) angelegt wird, deren Frequenz der Repetitionsrate (76 MHz) des Titan:Saphir-Lasers entspricht. Die Durchlaufspannung (V_{Sweep}) ist dabei zeitlich mit dem eintreffenden Licht so synchronisiert, dass die erzeugten Photoelektronen gerade zum Zeitpunkt des linearen Teils der ansteigenden oder abfallenden Flanke der Sinusspannung abgelenkt werden (siehe auch Abb. 2.9). Diese Ablenkung führt dazu, dass die Elektronenpulse aufgrund ihrer zeitlichen Differenz unterschiedlich stark nach unten abgelenkt werden und somit auch in vertikaler Richtung räumlich getrennt auf eine Micro Channel Plate (MCP) treffen. Dabei handelt es sich um einen bildauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher, der die eintreffenden Elektronen mehrere tausend Mal vervielfacht. Die Elektronen treffen nun hinter der MCP auf einen Phosphorschirm, wo sie wiederum in Licht umgewandelt werden. Das so entstandene Fluoreszenzbild entspricht somit gerade den optischen Pulsen, wobei der zuerst eingetroffene Puls ganz oben erscheint und alle nachfolgenden Pulse in einer sequentiellen Reihenfolge nach unten hin angeordnet sind (siehe Abb. 2.8 unten). Daraus folgt also, dass die vertikale Achse des Phosphorschirms der Zeitachse entspricht, wohingegen die horizontale Achse die räumliche Trennung der Pulse durch den Monochromator widerspiegelt. Das zweidimensionale Bild des Phosphorschirms wird schließlich mit einer CCD-Kamera detektiert und kann an einem PC ausgewertet werden.

Die Besonderheit der hier verwendeten Synchroscan Streak-Kamera liegt darin, dass durch ein Triggersignal des Lasers eine hochfrequente Sinusspannung an die Durchlaufelektroden angelegt wird, deren Frequenz mit Hilfe einer elektronischen Verzögerungseinheit zeitlich mit dem eintreffenden, zu messenden Lichtpuls synchronisiert werden kann (siehe Abb. 2.9). Durch die zeitliche Synchronisation ist es möglich, Signale über beliebig viele Laserpulse, d.h. Perioden der Sinusspannung, an einer festen Position auf dem Phosphorschirm aufzuakkumulieren. Im Gegensatz zu Single-Sweep Streak-Kameras, wo nur eine Ablenkperiode durchlaufen wird, können daher auch sehr schwache Signale aufgenommen werden.

In Abbildung 2.9 ist die Entstehung eines zeitaufgelösten Spektrums mit Hilfe der periodischen Durchlaufspannung anhand einer Messung an 1,5% Mn^{2+} -dotierten CdSe-

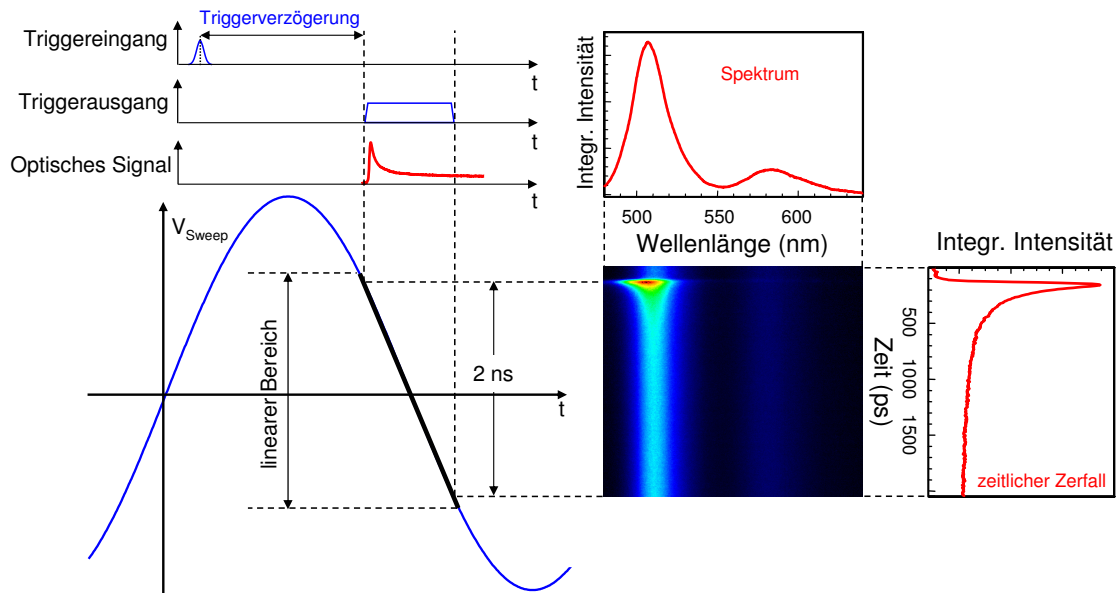


Abbildung 2.9.: Schemabild zur Entstehung der Zeitauflösung und des zweidimensionalen Konturplots bei der Streak-Kamera.

Nanopartikeln (Partikelgröße: 2,3 nm) dargestellt. Da zunächst das optische Signal und das Triggersignal des Lasers zu unterschiedlichen Zeiten an der Streak-Kamera ankommen, werden beide Signale, wie zuvor beschrieben, mit einer Verzögerungseinheit synchronisiert. Der in Abbildung 2.8 gezeigte Durchlaufkreis ist so konzipiert, dass jeweils nur der lineare Bereich der Sinusspannung um den Nulldurchgang als Durchlaufspannung verwendet wird. Die die Ablenkplatten zu unterschiedlichen Zeiten durchlaufenden Elektronen werden proportional zu dieser linearen Spannungsänderung in vertikaler Richtung abgelenkt. Dadurch ergibt sich die nutzbare zeitliche Achse aus der Dauer des linearen Anteils der Ablenkspannung von ca. 2 ns. Da das zu messende Signal zuvor bereits spektral zerlegt wurde, stellt das von der CCD-Kamera aufgenommene zweidimensionale Bild schließlich sowohl das spektral, als auch zeitlich aufgelöste PL-Spektrum dar.

2.2.4. Mögliche Fehlerquellen bei der Messung mit einer Streak-Kamera

Bei der Messung mit einer Streak-Kamera gibt es Fehlerquellen, die berücksichtigt werden müssen. Im Folgenden seien die wichtigsten Fehlerquellen genannt. Da ist zum einen das Dunkelrauschen der Streak- und CCD-Kamera, welches jedoch durch Abziehen des Untergrundes eines Spektrums weitgehend korrigiert werden kann. Des Weiteren kommt es aufgrund von Inhomogenitäten in der Sensitivität des Phosphorschirms zu einer inhomogenen Belichtung des CCD-Chips (Shading).

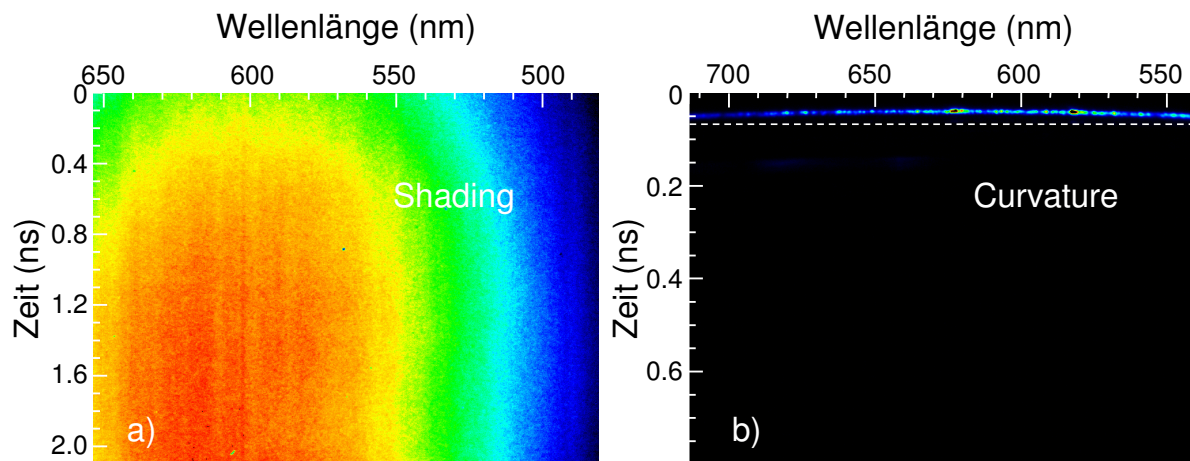


Abbildung 2.10.: a) Zeitaufgelöstes Spektrum einer Weißlichtlampe zur Verdeutlichung des Shading-Effekts bei der Streak-Kamera. b) Die elliptische Ablenkung des Elektronenstrahls führt bei kleinen Zeitbereichen zu einer zeitlichen Krümmung des Spektrums (Curvature). Zur Verdeutlichung der Krümmung der Zeitachse ist eine horizontale Linie eingezeichnet.

Abbildung 2.10(a) zeigt das Spektrum einer Weißlichtlampe, welches mit Hilfe der Streak-Kamera aufgenommen wurde. Aufgrund des breiten und kontinuierlichen Spektrums der Lampe sollte der CCD-Chip gleichmäßig ausgeleuchtet werden. Es zeigt sich allerdings ein deutlicher Shadingeffekt, der gerade an den Rändern der CCD-Kamera zu einer geringeren Intensität des gemessenen Signals führt. Mit Hilfe einer Shading-Korrekturfunktion des zugehörigen Programms der Streak-Kamera und einer Weißlichtlampe lässt sich dieser Fehler jedoch weitestgehend unterdrücken.

Wie im Folgenden noch gezeigt wird, werden die Photoelektronen bei der Ablenkung auf eine elliptische Bahn bewegt. Dadurch entstehen bei Messungen in kurzen Zeitberei-

chen Verzerrungen der horizontalen und vertikalen Achse, die zur Bildung eines zeitlich gekrümmten Spektrums (Curvature) führen können. In Abbildung 2.10(b) wird dieser Effekt anhand des Streulichts eines ps-Laserpulses deutlich. Das kurzlebige Signal des Lasers zeigt gerade in kleinen Zeitbereichen eine deutliche Krümmung, die die Messung stark verzerren kann. Auch dieser Effekt lässt sich beispielsweise horizontal korrigieren, indem mit Hilfe einer spektral breiten aber zeitlich schmalen Lichtquelle zunächst ein Bild aufgenommen wird, welches anschließend softwareseitig einer geometrischen Korrektur unterzogen wird. Die in den Kapiteln 3, 4 und 5 gezeigten Messungen wurden jeweils bei geringer Zeitauflösung durchgeführt, so dass ein relevanter Einfluss dieses Effektes ausgeschlossen werden kann.

Bei der Messung von langlebigen Signalen können unter Umständen Fehler auftreten, die die Messergebnisse stark beeinflussen oder sogar unbrauchbar machen. So wird aus Abbildung 2.9 deutlich, dass nach einer halben Periodendauer (nach dem Umkehrpunkt) der sinusförmigen Ablenkspannung eine negative Spannung an die Ablenkplatten angelegt wird. Das hat zur Folge, dass Photoelektronen, die zu diesem Zeitpunkt die Ablenkplatten durchlaufen, in entgegengesetzter Richtung abgelenkt werden und dann auf den Phosphorschirm treffen. Es kommt somit bei langlebigen Signalen, deren Dynamik über die erste Periode hinausgeht, zu einer Überlagerung aus hin- und rücklaufendem Signal. Aus diesem Grund verfügt die hier verwendete Streak-Kamera über eine Abschirmeinheit (engl. Blanking Unit), die diesen Effekt verhindert. Mit Hilfe der Abschirmeinheit wird ebenfalls an die horizontalen Ablenkplatten der Streak-Kamera eine Sinusspannung angelegt, deren Phase sich jedoch von der vertikalen Ablenkspannung unterscheidet. Die Photoelektronen werden dadurch auf eine elliptische Bahn bewegt, was zur Folge hat, dass sich das rücklaufende Signal nicht mehr mit dem Hauptsignal überlagern kann. Das Prinzip der Abschirmeinheit ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Es zeigt die Bahn der Ablenkung der Elektronen zwischen den Ablenkplatten im Synchroscan Modus, mit und ohne Verwendung einer Abschirmeinheit.

Eine weitere Fehlerquelle bei der zeitaufgelösten Messung mit Hilfe einer Streak-Kamera stellt die so genannte zeitliche Dispersion dar. Um das erzeugte PL-Signal spektral zu zerlegen, wird in Monochromatoren häufig auf reflektierende Beugungsgitter zurückgegriffen. Diese sind z. B. so aufgebaut, dass sie über viele sägezahnförmige Furchen verfügen, an denen das einfallende Licht wellenlängenselektiv gebeugt wird [Pal05]. Läuft die optische Wellenfront eines Lichtpulses auf ein solches Gitter zu und wird an die-

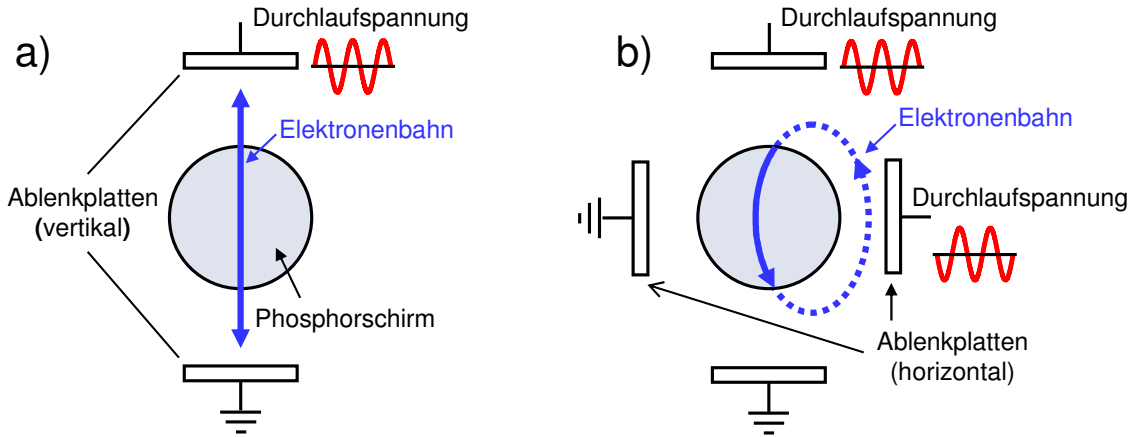


Abbildung 2.11.: Prinzip des Synchroscan Modus mit (a) und ohne Abschirmeinheit (b).

sem gebeugt, so kommt es aufgrund der unterschiedlichen Weglängen für verschiedene Positionen der Wellenfront zu einer zeitlichen Verbreiterung der gebeugten Wellenfront gegenüber der einfallenden Wellenfront (Abb. 2.12). Betrachtet man beispielsweise in Abbildung 2.12 die äußeren Randstrahlen an den Positionen 1 und 2, so besitzen diese nach der Beugung (Positionen 1' und 2') einen Weglängenunterschied von:

$$\Delta y = y_2 - y_1 = D(\sin\alpha - \sin\beta) \quad (2.5)$$

- α Einfallswinkel in Bezug auf die Gitternormale
- β Ausfallswinkel in Bezug auf die Gitternormale
- D effektive (beleuchtete) Breite des Gitters

Die zeitliche Verbreiterung des Lichtpulses ($\Delta\tau$) ergibt sich aus dem Quotienten des Weglängenunterschiedes und der Lichtgeschwindigkeit (c):

$$\Delta\tau = \frac{\Delta y}{c} \quad (2.6)$$

Die Lage der Beugungsmaxima an einem Gitter kann mit der so genannten Gittergleichung beschrieben werden [Pal05]:

$$m\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta) \quad (2.7)$$

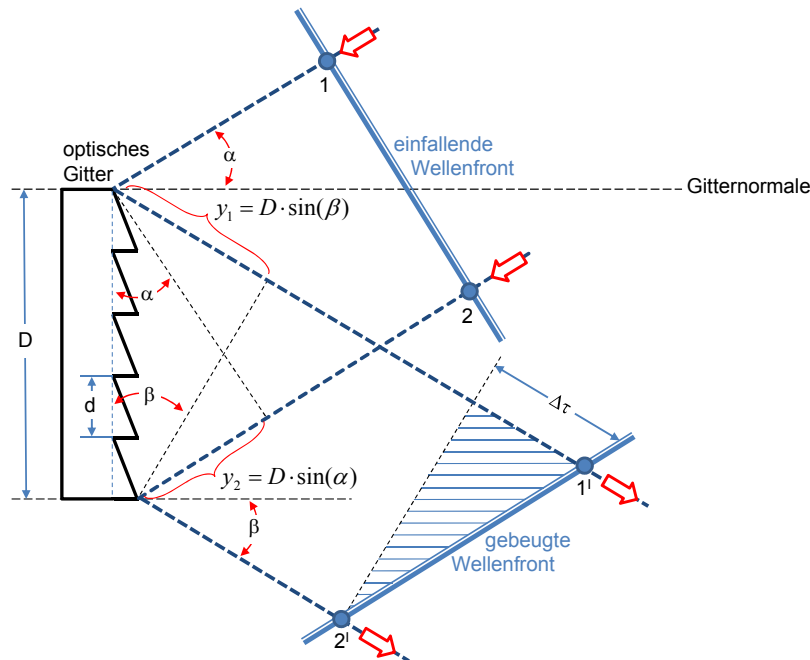


Abbildung 2.12.: Schemabild zur Verdeutlichung des Effektes der zeitlichen Dispersion bei der Verwendung eines Reflexionsgitters [Sch80].

Dabei ist m die Ordnung des Beugungsmaximums und d der Abstand zwischen benachbarten Gitterfurchen. Unter Annahme der ersten Ordnung folgt daraus mit Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6:

$$\Delta\tau = \frac{Dm\lambda}{cd} \quad (2.8)$$

Aus Gleichung 2.8 ist demnach ersichtlich, dass $\Delta\tau$ eines Lichtpulses mit einer gegebenen Wellenlänge (λ) maßgeblich durch die beleuchtete Breite des Gitters (D) und den Abstand der Furchen (d) bestimmt wird. Da mit zunehmender Furchenanzahl gleichzeitig der Abstand der Furchen abnimmt, wird bei Gittern mit kleiner Furchenanzahl die höchste zeitliche Auflösung erreicht. Für zeitaufgelöste Messungen wurde daher in dieser Arbeit auf das Gitter mit 100 Furchen pro mm zurückgegriffen. Laut Hersteller wird je nach verwendeter Fokussierlinse für dieses Gitter eine zeitliche Dispersion von $\Delta\tau \geq 2,5$ ps angegeben [Tem02].

Die Zeitauflösung der Streak-Kamera ist noch weiteren internen und externen Fehlerquellen unterworfen. So können Fluktuationen in der zeitlichen Position des Laserpulses

(Jitter³⁵) bei Langzeitmessungen zu einem zeitlichen Verwischen des detektierten Signals führen.

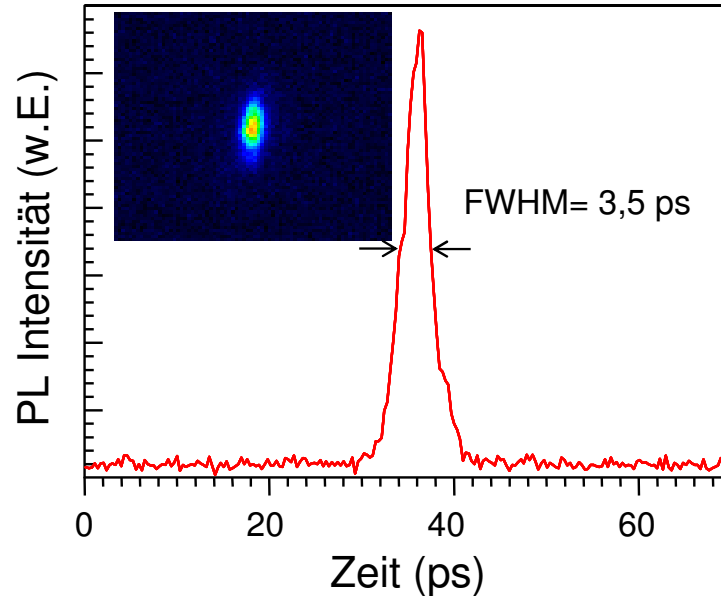


Abbildung 2.13.: Zeitaufgelöstes Spektrum und Konturplot des Laserpulses bei 800 nm.

Auch Fluktuationen im elektronischen Durchlaufkreis können zu einem Jitter im Triggersignal führen, was die zu erzielende Zeitauflösung begrenzt. Um eine Information über die erreichbare Zeitauflösung zu bekommen, wurde das zeitaufgelöste Spektrum eines ps-Laserpulses aufgenommen. Wie in Abbildung 2.13 gezeigt, besitzt der bei 800 nm gemessene Laserpuls eine Halbwertsbreite von ca. 3,5 ps. Bei einer effektiven Pulsbreite des Lasers von < 3 ps ergibt sich somit eine Zeitauflösung von 3,5 ps.

³⁵engl.: Flackern

3. ZnO-Nanopartikel aus der Gasphase

Um das große Potenzial von ZnO-Nanopartikeln für neuartige Anwendungskonzepte ausnutzen zu können, ist es wichtig, diese mit hoher Kristallinität und hoher optischer Qualität herzustellen. So besitzen ZnO-Volumenmaterial oder epitaktisch gewachsene ZnO-Nanostrukturen üblicherweise hervorragende optische Eigenschaften mit schmalen PL-Linienbreiten bis in den Submillielektronenvolt-Bereich bei Tieftemperatur [Zeu02, Zha04]. ZnO-Pulver oder Nanopartikel, die eine kostengünstige Alternative zu den aufwändigeren Epitaxieverfahren darstellen sollen, besitzen dagegen zum Teil weitaus breitere PL-Linienbreiten und eine geringere Quantenausbeute [Fon06, Yan06]. Das macht es schwer, einzelne PL-Übergänge spektral zu separieren und die bei Raumtemperatur dominanten PL-Mechanismen zu identifizieren. Dabei ist vor allem das Raumtemperaturspektrum von ZnO-Nanostrukturen nahe der Bandkante noch nicht vollständig verstanden und die Ursache der Emissionsbanden reicht von freien oder gebundenen Exzitonen, über oberflächengebundene Exzitonen bis hin zu deren Phononen-Repliken [Fon06, He,07, Fal07, Vos06]. Auch die Ursachen einiger optischer Übergänge bei Tieftemperatur sind noch nicht vollständig geklärt und werden in der Literatur kontrovers diskutiert.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung der Rekombinationsmechanismen von Ladungsträgern und ihrer Dynamik in undotierten ZnO-Nanopartikeln aus der Gasphase. Anhand von zeitaufgelösten und temperaturabhängigen PL-Messungen werden die zuvor genannten Fragestellungen aufgegriffen. Die Herstellung der Partikel geschah mit Hilfe der chemischen Gasphasensynthese (siehe Abbildung 2.1(a)). Sie besitzen einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm, welcher mit Hilfe von TEM-Messungen bestimmt wurde.

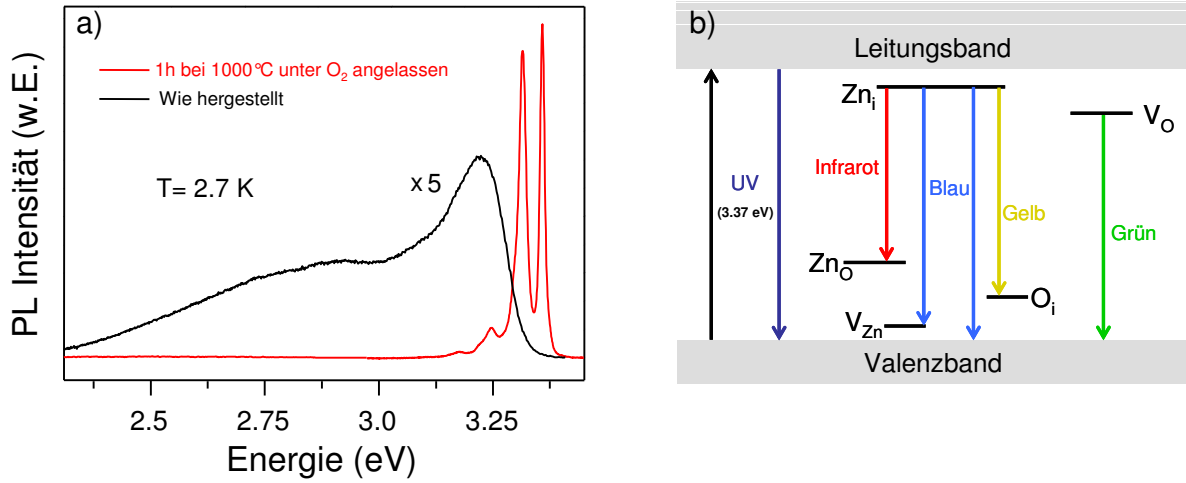


Abbildung 3.1.: a) Zeitintegrierte PL-Spektren von undotierten ZnO-Nanopartikeln vor und nach dem Anlassen. b) Termschema zur Darstellung der Zustände wichtiger Defekte im ZnO und ihrer Farbe im PL-Spektrum [Ou,08].

Die PL der Nanopartikel weist eine sehr breite Emission im ultravioletten Spektralbereich auf und besitzt zudem eine blau-grüne Emission, deren Niederenergieausläufer sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt (Abb. 3.1(a)). Dies deutet darauf hin, dass in den Nanopartikeln eine hohe Defektdichte mit Zuständen in der Bandlücke des ZnO vorhanden ist, wobei der Ursprung dieser Defekte sehr unterschiedlich sein kann [Ou,08]. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.1(b) die optischen Übergänge der wichtigsten intrinsischen Defekte des ZnO, und die ihnen zugeschriebenen Farben im Raumtemperatur-PL-Spektrum als Termschema dargestellt. Bei diesen Defekten handelt es sich um:

- Zink-Atome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i)
- Sauerstoff-Atome auf Zwischengitterplätzen (O_i)
- Zink-Fehlstellen (V_{Zn})
- Sauerstoff-Fehlstellen (V_o)
- Zink-Atome auf Sauerstoff-Gitterplätzen (Zn_o)

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Zuordnung dieser Defekte in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert wird. Gerade in Bezug auf die in ZnO häufig diskutierte grüne PL gibt es mitunter sehr widersprüchliche Aussagen, so dass unter anderem auch Kupferdefekte als Ursache genannt werden können [Su,06].

Durch einstündiges Anlassen der Partikel bei 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre kam es zu einer Vergrößerung der Partikel auf 100-200 nm. Wie in Abbildung 3.1(a) zu sehen ist, führte das Anlassen aber gleichzeitig zu einer drastischen Verbesserung der PL-Effizienz. Während die unbehandelten Partikel nur ein breites, undefiniertes Tieftemperaturspektrum besitzen, zeigen die angelassenen Proben bei gleicher Temperatur ein definiertes Spektrum mit mehreren schmalen exzitonischen Rekombinationsbanden nahe der Bandkante. Auf die optischen Eigenschaften der angelassenen Proben in Abhängigkeit der Temperatur wird in den folgenden zwei Abschnitten eingegangen. Im Anschluss daran wird gezeigt, welchen Einfluss die Syntheseparameter auf die optischen Eigenschaften von ZnO-Nanopartikeln haben.

3.1. Die optischen Eigenschaften bei Tieftemperatur

Abbildung 3.2(a) zeigt das zeitintegrierte Tieftemperaturspektrum ($T = 2,7$ K) der angelassenen Partikel bei verschiedenen Anregungsdichten und mit hoher spektraler Auflösung. Die Spektren enthüllen bei kleinen Anregungsdichten (p_{exc}) zunächst eine Feinstruktur bandkantennaher Rekombinationsbanden, während keine nennenswerte Defektlumineszenz zu beobachten ist. Die Halbwertsbreite des dominanten Maximums bei 3,3605 eV beträgt 3,7 meV, was auf die hohe kristalline Qualität der Partikel zurückgeführt werden kann. Wenn auch dieser Wert relativ hoch gegenüber ZnO-Volumenmaterial (0,7 meV)[Zeu02], epitaktischen Filmen (1,9 meV)[Ko,00] oder Nanostäben (≤ 1 meV) ist [Zha04], zeigen diese Partikel schmale PL-Maxima gegenüber 4 nm großen ZnO-Quantenpunkten (30 meV) und ZnO-Nanopartikeln aus einer nasschemischen Synthese [Fon06]. Es sei aber an dieser Stelle angemerkt, dass üblicherweise bei kleinen Partikeln je nach Größenverteilung und Oberflächenbeschaffenheit größere Linienbreiten zu erwarten sind, als bei den hier untersuchten Partikeln mit Größen von 100-200 nm. Ein Vergleich mit ZnO-Pulver (20 meV) welches durch einfaches Verdampfen von Zn in Luft hergestellt wurde, zeigt dennoch, dass mit der Methode der CVS ZnO-Partikel mit her-

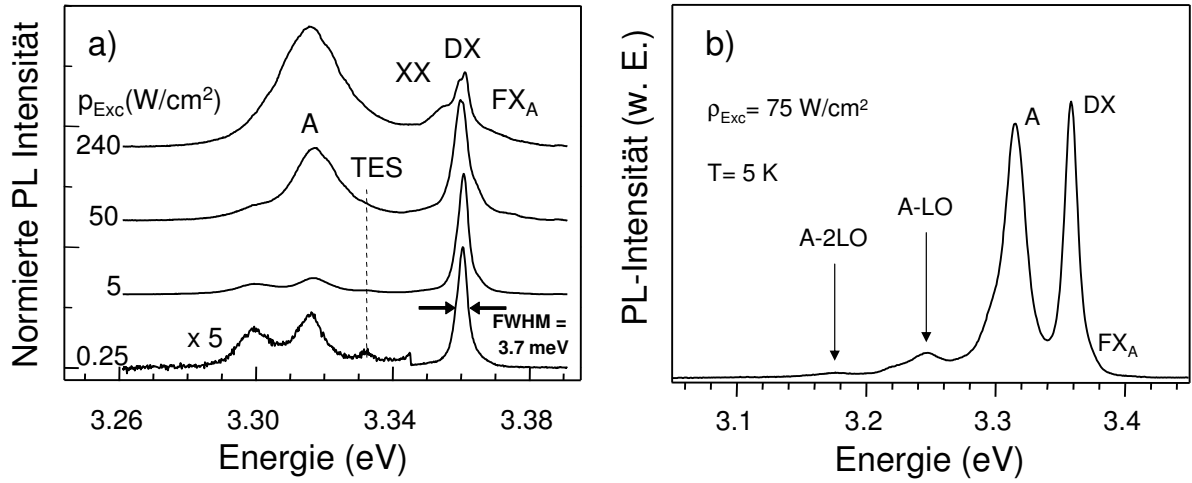


Abbildung 3.2.: a) Zeitintegrierte PL-Spektren der angelassenen ZnO-Nanopartikel bei verschiedenen Anregungsdichten. b) Zeitintegriertes PL-Spektrum der angelassenen ZnO-Nanopartikel bei geringerer Auflösung. Zum besseren Verständnis sind die Spektren vertikal zueinander verschoben.

vorragehenden optischen Eigenschaften hergestellt werden können [Yan06]. Dank der hier erreichten schmalen Linienbreite der untersuchten Partikel ist es nun möglich, verschiedene optische Übergänge klar zu separieren.

Der dominante Übergang bei 3,3605 eV (DX) setzt sich vermutlich aus mehreren Übergängen zusammen, die in der Literatur üblicherweise mit I_4 , I_6 , I_8 und I_9 gekennzeichnet und auf die Rekombination von donatorgebundenen Exzitonen zurückgeführt werden [Mey04]. Mit zunehmender Anregungsdichte kommt es zur Sättigung der Intensität von DX und simultan dazu erscheint ein Übergang bei ca. 3,375 eV dessen Ursache auf die Rekombination eines freien A-Exzitons (FX_A) zurückzuführen ist [Mey04]. Aus der Energieseparation zwischen DX und FX_A ergibt sich für das donatorgebundene Exziton eine Bindungsenergie von ca. 15 meV, was für ZnO ein typischer Wert ist [Fon06, Tek04]. Auf der Niederenergieseite von DX erscheint zudem ein weiterer Übergang, dessen Intensität nicht linear mit p_{Exc} zunimmt, und daher dem Übergang eines Biexzitons (XX) zugeordnet wird. Zwischen 3,29 eV und 3,34 eV sind drei weitere Übergänge zu erkennen, die bei hohen p_{Exc} zu einem dominanten Emissionsmaximum verschmelzen. Während die Ursache für den Übergang bei 3,299 eV momentan nicht ganz geklärt ist, wird der Übergang bei 3,331 eV aufgrund der Energieseparation von ca. 28 meV zu DX einem so genannten „Two Electron Satellite“ (TES) von DX zugeschrieben [Tho01]. Ein solcher Übergang entsteht, wenn der Donator während der Rekombination eines DX, vom

Grund- in einen angeregten Zustand gebracht wird [Jag06]. Die spektrale Position des resultierenden Übergangs entspricht dann der Energie des DX reduziert um die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand.

Die A-Linie bei ca. 3,316 eV wird in der Literatur kontrovers diskutiert und mehreren Mechanismen zugeschrieben. Mögliche Ursachen sind unter Anderem:

- Neutrale, an Stickstoffverunreinigungen gebundene Exzitonen [Yan06, Loo02]
- Longitudinale oder transversale optische Phononen-Repliken des freien Exzitons [Vos06, Zha05]
- Donator-Akzeptor-Paarübergänge [Zha03a, Kan06]
- Übergänge zwischen Zuständen freier und gebundener Exzitonen [Zha03b]
- An strukturelle Defekte oder Oberflächendefekte gebundene Exzitonen [He,07, Fal07, Tek04]

Anhand der Ergebnisse aus der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie werden diese möglichen Ursachen im folgenden Abschnitt diskutiert.

Abbildung 3.2(b) zeigt das Tieftemperaturspektrum derselben Partikel bei geringerer spektraler Auflösung. Daraus ist zu erkennen, dass die A-Linie durch zwei niederenergetische Übergänge (A-LO und A-2LO) repliziert wird, die äquidistant voneinander separiert sind. Die Separationsenergie von etwa 70 meV ist dabei vergleichbar mit der LO-Phononen-Energie in ZnO-Volumenmaterial (72 meV) [Özg05]. LO-Phononen sind quantisierte Gitterschwingungen. Eine LO-Phononen-Replik im optischen Spektrum entsteht dabei durch die Wechselwirkung der Photonen mit dem Kristallgitter des Halbleiters [Ber05]. Bei der Rekombination eines Exzitons kommt es daher neben der Aussendung eines Photons zusätzlich noch zur Anregung einer Gitterschwingung.

Die Intensitäten von DX, A und A-LO sind in Abbildung 3.3 über der Anregungsdichte aufgetragen. Während die Intensität von DX bei hohen p_{Exc} sättigt und dieser Übergang somit eine geringere Zustandsdichte aufzuweisen scheint, steigen die Intensitäten der A-Linie und ihrer LO-Phononen-Replik erster Ordnung linear mit zunehmender Anregungsdichte an, was ein Zeichen für die exzitonische Natur dieser Übergänge ist.

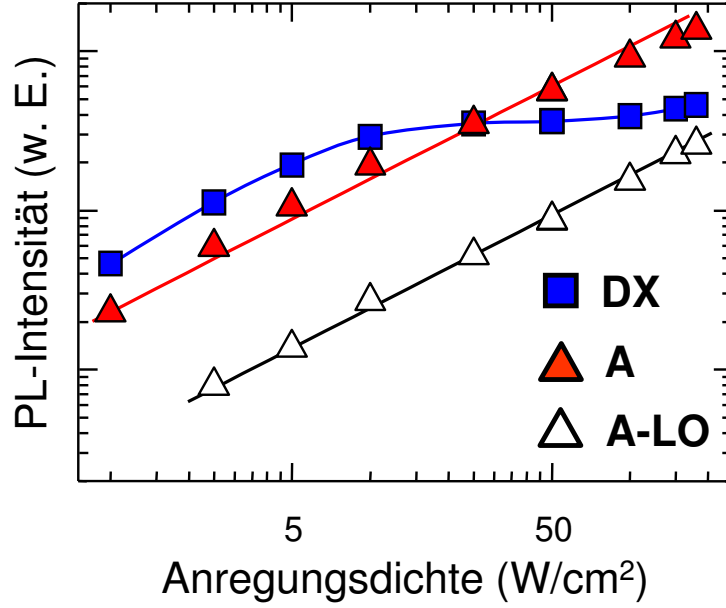


Abbildung 3.3.: Intensität von DX, der A-Linie und deren Phononen-Replik (A-LO) in Abhängigkeit der Anregungsdichte.

3.1.1. Die Rekombinationsdynamik in ZnO-Nanopartikeln

Aufgrund der definierten PL-Linien in den untersuchten Partikeln ermöglicht es die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie, ein detailliertes Bild über die Mechanismen der einzelnen Übergänge bei Tieftemperatur zu bekommen. Abbildung 3.4 zeigt die transiente PL von DX als Funktion der Anregungsdichte bei 3 K. Es ist zu erkennen, dass DX bei kleinen p_{Exc} einen nahezu monoexponentiellen Zerfall aufweist. Für kleine Anregungsdichten kann das zeitliche Abklingverhalten der PL-Intensität ($I(t)$) daher wie folgt beschrieben werden:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.1)$$

Dabei sind I_0 die Intensität zum Zeitpunkt t_0 , und τ die Abklingzeit der Photolumineszenz, die sich bei kleinen Anregungsdichten üblicherweise aus einer strahlenden (τ_R) und einer nicht-strahlenden Lebensdauer (τ_{NR}) der Exzitonen zusammensetzt:

$$\tau = \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

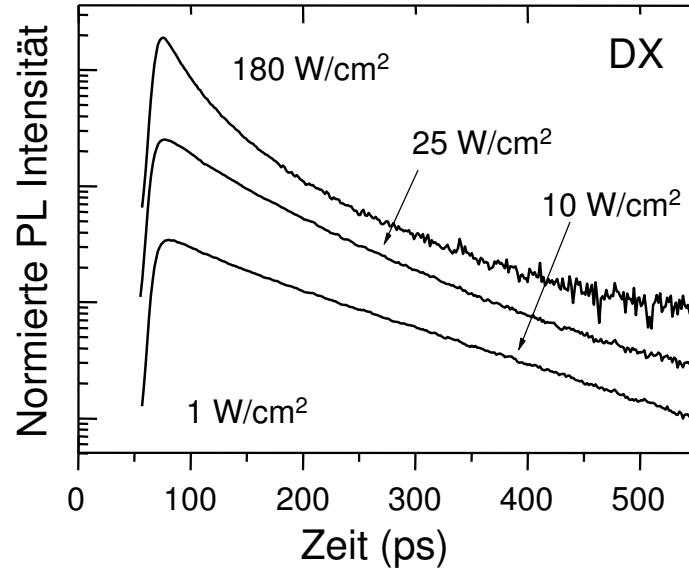


Abbildung 3.4.: Transiente PL von DX bei Tieftemperatur für verschiedene Anregungsdichten. Zum besseren Verständnis sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

Bei Anpassung der Daten aus Abbildung 3.4 mit Gleichung 3.2 erhält man für die Abklingzeit der monoexponentiellen Zerfallskurve im unteren Teil der Abbildung einen Wert von $\tau \approx 140$ ps. Mit zunehmender Anregungsdichte weicht der Zerfall jedoch von einem monoexponentiellen Verhalten ab und die charakteristische Zeitkonstante wird kürzer. Dieses Verhalten ist in Korrelation mit der Sättigung der Intensität von DX, was dazu führt, dass zunehmend freie Exzitonen angeregt werden (siehe Abb. 3.2), die relativ schnell über Oberflächen- oder Defektzustände rekombinieren können [Her99].

Die Rekombinationsdynamik der A-Linie und ihrer LO-Phononen-Repliken ist in Abbildung 3.5(a) dargestellt. Die identische Dynamik der drei Linien A, A-LO und A-2LO stärkt die Annahme, dass es sich bei A-LO und A-2LO um LO-Phononen-Repliken der A-Linie handelt. Die A-Linie selber zeigt einen multiexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten von $70 \text{ ps} \leq \tau \leq 350 \text{ ps}$, der nahezu unabhängig von der Anregungsdichte ist. Sollte es sich bei der A-Linie um ein neutrales, an lokalisierte Punktdefekte (z. B. Stickstoffverunreinigungen) gebundenes Exziton handeln, so sollte dieser Übergang einen einfach exponentiellen Zerfall zeigen. Auch Donator-Akzeptor-Paarübergänge (DAP) können als Ursache ausgeschlossen werden, da diese einen nicht-exponentiellen Zerfall besitzen, der stark von p_{Exc} abhängt und dessen Lebensdauer zudem deutlich länger ist. Wie zuvor

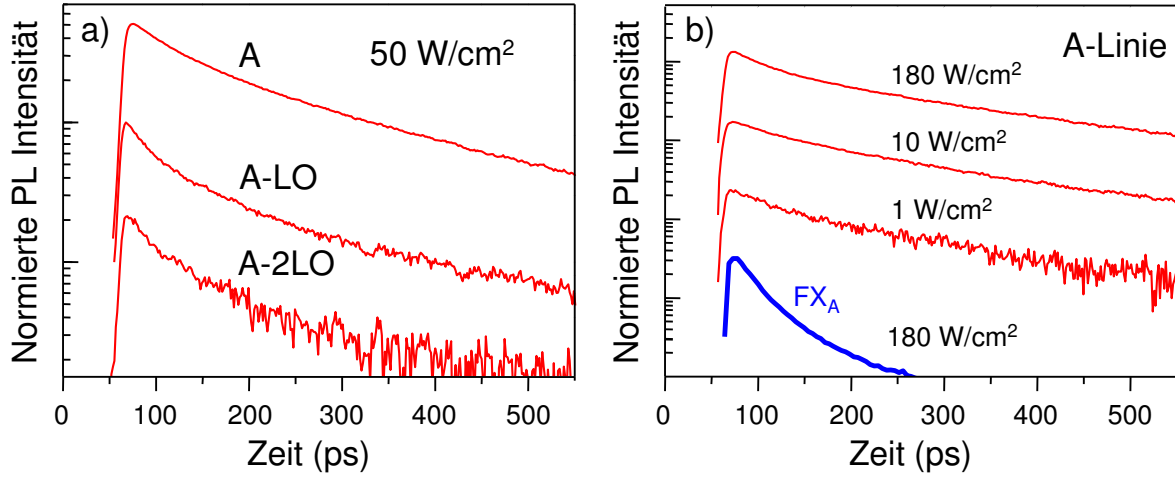


Abbildung 3.5.: a) Transiente PL der A-Linie und ihrer LO-Phononen-Repliken b) Transienten der A-Linie bei verschiedenen Anregungsdichten und im Vergleich zum freien Exziton (FX_A). Zum besseren Verständnis sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

erwähnt, beträgt die LO-Phononen-Energie in ZnO 72 meV. Die Separation zwischen der A-Linie und FX_A beträgt jedoch nur ca. 59 meV. Da FX_A und die A-Linie zudem eine völlig unterschiedliche Zerfallscharakteristik zeigen (Abb. 3.5(b)), ist es auszuschließen, dass die A-Linie eine longitudinal (LO) oder transversal (TO) optische Phononen-Replik des freien Exzitons ist. Daher ist es wahrscheinlich, dass die A-Linie Oberflächendefekten oder wie in Kapitel 4.1.2 genauer diskutiert wird, strukturellen Defekten zugeschrieben werden kann. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die A-Linie häufig in Nanostrukturen aus ZnO mit einem erhöhten Oberflächen- zu Volumenverhältnis auftritt und beispielsweise mit an der Oberfläche lokalisierten Akzeptoren korreliert ist [Fal07, Sch07c].

3.2. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Die temperaturabhängigen, zeitintegrierten PL-Spektren der angelassenen ZnO-Nanopartikel bei gepulster Anregung sind in Abbildung 3.6(a) dargestellt. Zunächst fällt auf, dass es mit zunehmender Temperatur zu einer Energieverschiebung der einzelnen Übergänge hin zu kleineren Energien kommt [Boe01]. Dieser Effekt ist in vielen Halbleitern zu beobachten und auf die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zurückzuführen. Eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke eines Halbleiters erfolgt unter anderem durch das empirische Modell von Varshni [Var67]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.3)$$

$E_g(T)$ und E_0 sind die temperaturabhängige Bandlücke bzw. die extrapolierte Bandlückenenergie bei 0 K. Die empirische Konstante α dominiert bei kleinen Temperaturen, sodass dort die Bandlückenenergie quadratisch von der Temperatur abhängt. Bei hohen Temperaturen hingegen wird der Einfluss der zweiten empirischen Konstante β dominant und die Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie wird zunehmend linear. Die physikalische Ursache der Bandlückenverschiebung liegt laut Varshni im Wesentlichen in zwei Mechanismen begründet:

- Eine Ausdehnung des Kristallgitters mit zunehmender Temperatur. Dieser Effekt macht sich gerade bei hohen Temperaturen durch eine lineare Temperaturabhängigkeit bemerkbar.
- Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen. Dieser Effekt stellt den Großteil der temperaturabhängigen Bandlückenverschiebung dar.

Abbildung 3.6(b) zeigt eine Anpassung der PL-Energien von A und DX nach Gleichung 3.3. Die erhaltenen Werte für die Anpassungsparameter α und β zeigen eine sinnvolle Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [Wan03]. Es sind jedoch auch abweichende und unstimmige Werte in der Literatur zu finden, die aus dem rein phänomenologischen Charakter von Gleichung 3.3 resultieren [Päs99, Che03]. Dennoch ist dieses relativ einfache Modell geeignet, die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke vieler Halb-

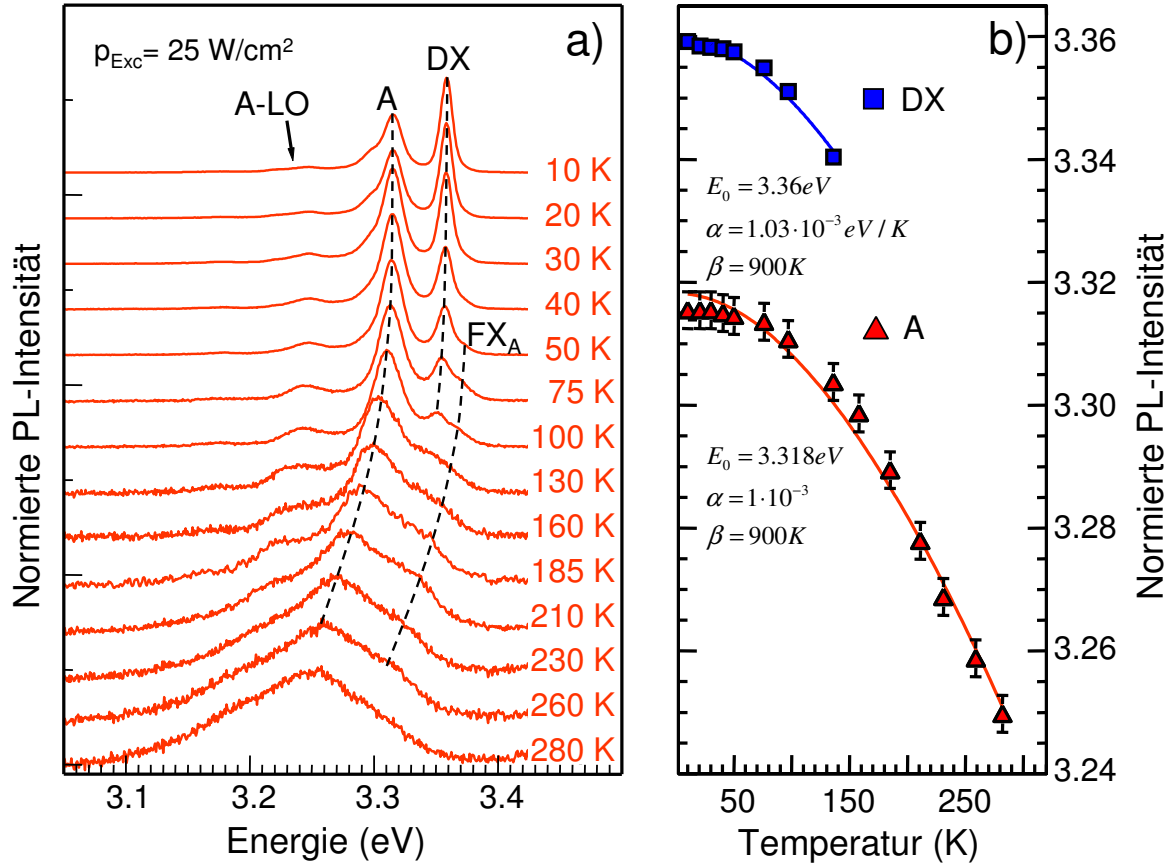


Abbildung 3.6.: Zeitintegrierte PL Spektren der angelassenen ZnO-Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien sollen die Verschiebung von A-Linie, DX und FX_A in Abhängigkeit der Temperatur veranschaulichen. b) Exzitonenergie als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen nach Gl. 3.3 dar.

leiter zu beschreiben. In Abbildung 3.6(a) ist zu erkennen, dass der DX-Übergang ab einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ nahezu verschwunden ist. Gleichzeitig erscheint bei Temperaturen $> 100 \text{ K}$ ein Übergang auf der Hochenergieseite des bandkantennahen PL-Spektrums, welcher auf die Rekombination des freien A-Exzitons zurückzuführen ist und bis zur Raumtemperatur beobachtet werden kann. Die Entstehung eines Übergangs freier Exzitonen deutet auf eine thermische Aktivierung des donatorgebundenen Exzitons hin. „Thermische Aktivierung“ bedeutet dabei, dass ein gebundenes Exziton bei einer ausreichend hohen thermischen Energie frei gesetzt wird und sich somit als freies Exziton im Halbleiterkristall bewegen kann.

Die thermische Aktivierung eines gebundenen Exzitons kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [Ash04]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + a \exp(-\frac{E_a}{kT})} \quad (3.4)$$

$I_{PL}(T)$	Temperaturabhängige Intensität
I_0	Intensität bei 0 K
E_a	Aktivierungsenergie des Exzitons
k	Boltzmann-Konstante
a	Proportionalitätsfaktor

Trägt man die Intensität des DX-Übergangs über der inversen Temperatur auf, so kann aus dem Verlauf der Kurve die Aktivierungsenergie von DX bestimmt werden. Aus Abbildung 3.7 ergibt sich demnach für DX ein Wert von 14,7 meV, der in guter Übereinstimmung mit dem aus Abbildung 3.2 bestimmten Wert von 15 meV ist.

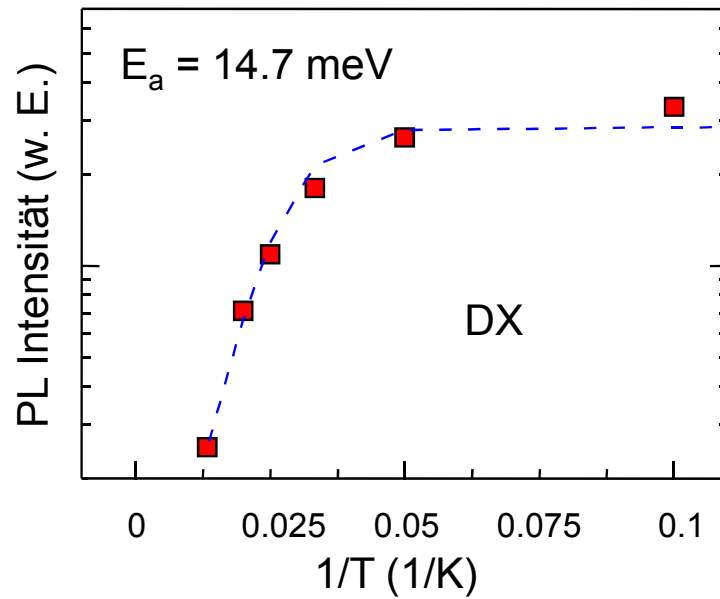


Abbildung 3.7.: Intensität des donatorgebundenen Exzitons als Funktion der Temperatur.

Im Gegensatz zum DX-Übergang ist die A-Linie bis Raumtemperatur stabil und dominiert das Spektrum bei hohen Temperaturen mit einem Beitrag der LO-Phonon-Replik

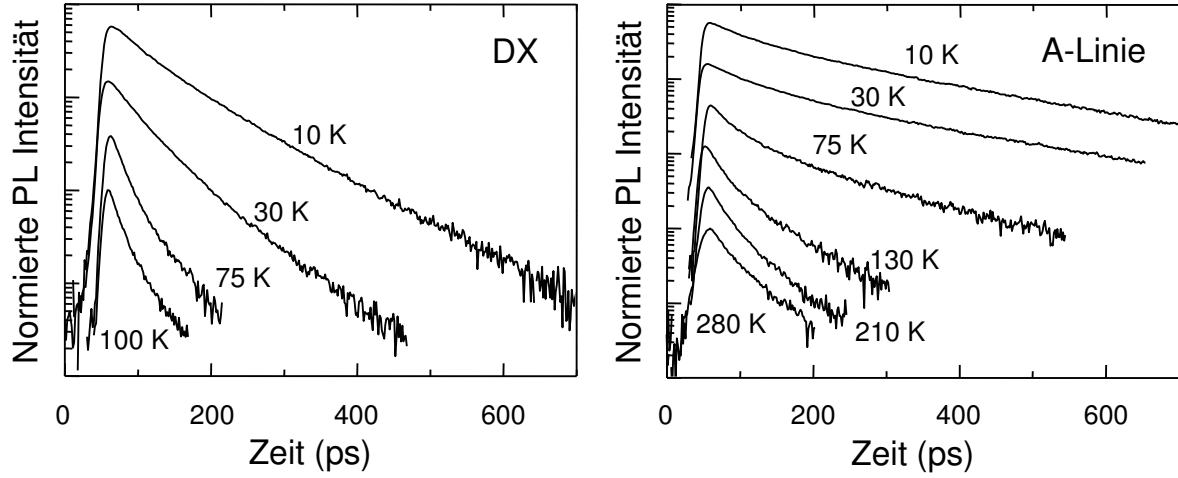


Abbildung 3.8.: Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsdynamik des donatorgebundenen Exzitonenübergangs (a) und der A-Linie (b). Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

und des freien Exzitons. Während ein Beitrag von TO-Phononen-Repliken bei hohen Temperaturen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, ergibt sich aus einer Linienvormanalyse für die Energieseparation zwischen A-Linie und FX_A ein Wert zwischen 55 und 60 meV bei hohen Temperaturen. Ein maßgeblicher Beitrag von LO-Phononen-Repliken des freien Exzitons zum Raumtemperaturspektrum kann demnach ausgeschlossen werden. Die Gesamtintensität der bandkantennahen PL bei Raumtemperatur sinkt um einen Faktor von etwa 50 im Vergleich zum Spektrum bei $T = 3$ K. Dieser Abfall in der Intensität kann der Aktivierung nicht-strahlender Rekombinationskanäle (z. B. über Oberflächenzustände oder Defekte) zugeschrieben werden. Das wird anhand der Transienten der einzelnen Übergänge deutlich, die in [Abbildung 3.8](#) dargestellt sind.

Für DX ist in [Abbildung 3.8\(a\)](#) eine bedeutende Abnahme der Exzitonenlebensdauer mit zunehmender Temperatur zu beobachten, was sich anhand der zuvor schon diskutierten, thermischen Aktivierung des donatorgebundenen Exzitons erklären lässt. Für die A-Linie ist jedoch eine weitaus weniger ausgeprägte Abnahme der Exzitonenlebensdauer zu beobachten und die PL zeigt einen biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten von $\tau_1 = 30$ ps und $\tau_2 = 100$ ps bei Raumtemperatur. Auch bei der A-Linie sind die plausibelsten Erklärungen für die verkürzte Exzitonenlebensdauer Verluste über nicht-strahlende Defekt- oder Oberflächenzustände. Die zuverlässige Bestimmung einer charakteristischen Aktivierungsenergie gestaltet sich jedoch aufgrund der spektralen Überlagerung mit an-

deren Rekombinationskanälen bei hohen Temperaturen schwierig.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des A-Linien-Spektrums etwas genauer, so scheint sich das Spektrum auf der Hochenergieseite mit zunehmender Temperatur asymmetrisch zu verbreitern. Schirra et al. zeigten anhand einer systematischen Analyse der Kathodolumineszenz-Spektren von ZnO-Volumenmaterial, Epitaxieschichten und Nanostrukturen, dass die A-Linie eng mit einem freien Elektron- zu Akzeptorübergang korreliert ist, der aufgrund von Stapelfehlern im Kristall entsteht (siehe auch Kap. 4.1.2) [Sch07b]. Eine asymmetrische Verbreiterung der A-Linie bei hohen Temperaturen wäre demnach typisch für einen solchen Übergang freier Elektronen in neutrale Akzeptorzustände (e, A^0).

3.3. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die optischen Eigenschaften von ZnO-Nanopartikeln

Wie sich im ersten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt hat, nehmen die PL-Effizienz und die Qualität der ZnO-Nanopartikel nach dem Anlassen der Proben deutlich zu. Das Anlassen nach der Synthese ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit, die optische und kristalline Qualität der Proben zu beeinflussen. Schon bei der Synthese selbst kann die richtige Wahl der Parameter zur Erzeugung von hochkristallinen Partikeln führen. Interessant ist dabei vor allem der Einfluss der Reaktortemperatur während der Partikelsynthese. Da es sich bei ZnO um ein Metalloxid handelt, ist zudem interessant, inwieweit die Sauerstoffkonzentration im Reaktor die Partikeleigenschaften beeinflusst. Aus diesem Grund wurden ZnO-Nanopartikel mit einer modifizierten Form des in Abbildung 2.1(b) gezeigten Reaktors hergestellt [Pol05]. Dies geschah unter Leitung von Dr. Einar Kruis am Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen. Bei dem dort verwendeten Reaktor erfolgen die Partikelbildung und eine anschließende Sinterung der Partikel in ein und demselben Heißwandreaktor. Die Sintertemperatur wurde dabei in einem Bereich von 300 - 900 °C variiert und die Partikel unter zwei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen hergestellt.

Abbildung 3.9(a) zeigt die normierten Raumtemperaturspektren zweier polydisperser ZnO-Proben, die bei 900 °C unter jeweils unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen

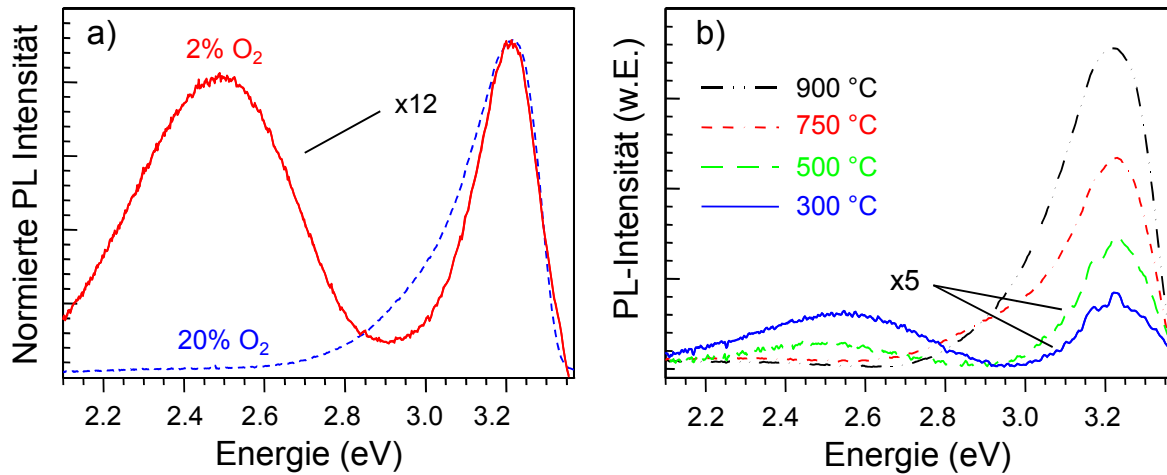


Abbildung 3.9.: a) Vergleich der Raumtemperaturspektren von ZnO-Nanopartikeln, die unter hoher und niedriger Sauerstoffkonzentration hergestellt wurden. b) Raumtemperaturspektrum von ZnO-Nanopartikeln, die bei verschiedenen Sintertemperaturen hergestellt wurden.

hergestellt wurden [Sch06a]. Die Probe, welche unter 2 % Sauerstoff (Probe 1) hergestellt wurde, weist zwei Rekombinationsmaxima im ultravioletten und im sichtbaren Spektralbereich auf. Die breite Emission im grünen Spektralbereich bei ca. 2,43 eV ist typisch für ZnO und wird häufig auf Sauerstofffehlstellen im Kristall zurückgeführt. Bei der Probe, die unter 20 prozentiger Sauerstoffatmosphäre (Probe 2) gesintert wurde, verschwindet die breite Defektlumineszenz fast vollständig, während die bandkanten nahe PL um mehr als eine Größenordnung ansteigt.

Tseng et al. untersuchten den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Intensität der grünen Defektlumineszenz in ZnO-Nanostäben [Tse03]. Sie beobachteten ebenfalls eine Verringerung der Defektlumineszenz und gleichzeitig eine Erhöhung der Kristallinität bei Nanostäben, die unter hohen Sauerstoffkonzentrationen hergestellt wurden. Die Ursache dieser Beobachtung wurde auf eine Verringerung einfach ionisierter Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter der Nanopartikel zurückgeführt. Ist die Sauerstoffkonzentration im Reaktor gering, so kommt es zu einer unvollständigen Oxidation der verdampften Precursormoleküle. Dies führt zur Bildung von Nanopartikeln mit einer höheren Defektdichte. Der Einfluss der Sinter Temperatur auf die optischen Eigenschaften der Partikel ist in Abbildung 3.9(b) dargestellt. Dazu wurden vier Proben untersucht, die bei 300, 500, 750, und 900 °C gesintert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringeren Tem-

peraturen Partikel mit einer ausgeprägten Defektlumineszenz im grünen Spektralbereich entstehen. Wird die Sintertemperatur jedoch auf bis zu 900 °C erhöht, so verschwindet die Defektlumineszenz oberhalb von 750°C fast vollständig und die bandkantennahe PL steigt um einen Faktor von 25 an. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit TEM- und XRD-Aufnahmen [Pol05]. Diese zeigen, dass im unteren Temperaturbereich agglomerierte Partikel mit hoher Defektdichte entstehen, während es bei hohen Sintertemperaturen zur Bildung von hochkristallinen Partikeln mit ausgeprägter bandkantennaher PL kommt.

4. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Übergangsmetallionen

Wie in Kapitel 1 beschrieben, birgt die Dotierung von Halbleitern mit magnetischen Übergangsmetallen ein immenses Potenzial für neuartige Anwendungen in der Spintronik. Um den Spin des Elektrons als zusätzlichen Freiheitsgrad zur Datenverarbeitung praktisch nutzbar zu machen, ist es jedoch notwendig, Halbleiter mit magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur herzustellen. Die bisher hergestellten, verdünnt magnetischen Halbleiter (DMS) besitzen Curie-Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur [Naz02].

ZnO scheint jedoch ein vielversprechender Kandidat für einen ferromagnetischen Halbleiter bei Raumtemperatur zu sein. Dietl et al. berechneten im Jahr 2000 auf Basis des Zener Modells für Ferromagnetismus die Curietemperaturen verschiedener Halbleiter [Die00]. Das Ergebnis war, dass für 5 % Mn^{2+} -dotiertes ZnO mit Curietemperaturen oberhalb der Raumtemperatur zu rechnen sei. Die Voraussetzung war jedoch eine zusätzliche p-Dotierung mit Akzeptorkonzentrationen von $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, was in ZnO eine große Herausforderung darstellt [Özg05]. Sato et al. kamen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie zu dem Ergebnis, dass es bei Dotierung von ZnO mit V, Ni, Fe, Co und Cr sogar zur ferromagnetischen Ordnung ohne zusätzliche Dotierung kommen kann [Sat02]. Coey et al. erklärten schließlich den Ferromagnetismus in n-dotiertem ZnO mit der Bildung gebundener magnetischer Polaronen, welche durch den Überlapp eines Donatorbandes in n-dotiertem ZnO mit den unbesetzten 3d-Zuständen der Übergangsmetalle entstehen [Coe05].

Diese theoretischen Arbeiten hatten zur Folge, dass in den letzten Jahren Gruppen auf der ganzen Welt bestrebt waren, ferromagnetisches ZnO herzustellen (siehe z.B. [Ued01, Han03, Rad03, Özg05, Kas08]). Die dabei erzielten Resultate stellten sich jedoch sehr

unterschiedlich dar. So reicht die Bandbreite der Ergebnisse von keinem, über schwachen Ferromagnetismus ($< 0.1\mu_B$ pro Atom für Co-dotiertes ZnO), bis hin zu starkem Ferromagnetismus mit Sättigungsmomenten im Bereich der maximalen Spinnomente (z. B. $\approx 5\mu_B$ pro Atom für Mn-dotiertes ZnO) oder sogar höher [Sat07, Sha03, Zuk06, Xu,06]. Auch die Ursache des beobachteten Ferromagnetismus wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Manche Gruppen konnten durch experimentelle Arbeiten bestätigen, dass eine zusätzliche Dotierung notwendig ist, um ferromagnetisches ZnO zu erzeugen [Kit06a]. Behan et al. beobachteten wiederum nur in isolierenden ZnO-Filmen mit Donorkonzentrationen unterhalb von $10^{18}cm^{-3}$ Ferromagnetismus [Beh05], während Liu et al. Punktdefekte als Ursache für den beobachteten Ferromagnetismus in Cr-dotierten ZnO-Filmen fanden [Liu07]. Diese drei Arbeiten hatten gemein, dass der erzielte Ferromagnetismus auf die Bildung gebundener magnetischer Polaronen zurückgeführt wurde, also ein intrinsischer Effekt war.

Andere Gruppen begründeten den beobachteten Ferromagnetismus in dotiertem und undotiertem ZnO mit dem Einfluss von Korngrenzen [Str09]. So konnte für paramagnetische, Co-dotierte ZnO-Nanopartikel gezeigt werden, dass erst durch Aggregation der Partikel unter Luftsauerstoff schwacher Ferromagnetismus zu beobachten war [Sch03]. Häufig werden auch sekundäre Phasen, d. h. Oxide der Übergangsmetalle, nanometergroße Übergangsmetallcluster oder ferromagnetische Ausscheidungen als mögliche Ursachen für den beobachteten Magnetismus genannt [Özg05]. Legt man den Fokus speziell auf Cr-dotiertes ZnO, für das laut Sato et al. Ferromagnetismus ohne zusätzliche Dotierung zu erwarten ist, so sind selbst hier große Unterschiede in den erzielten Ergebnissen zu erkennen. Die Ergebnisse scheinen zudem stark von der Synthesemethode und den gewählten Parametern abhängig zu sein. Während beispielsweise Jin et al. und Ueda et al. keinen Ferromagnetismus in Cr-dotierten ZnO-Filmen beobachteten, die mit Hilfe der Laserablation hergestellt wurden [Jin01, Ued01], konnte in Cr-dotierten ZnO-Filmen, die mit einer Sputtertechnik hergestellt wurden, ein deutliches ferromagnetisches Signal gemessen werden [Rob05].

Die Ko-Dotierung von Cr-dotiertem ZnO liefert ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse. Lee et al. erreichten ferromagnetische Ordnung durch Ko-Dotierung mit Lithium, welches in ZnO als flacher Akzeptor gilt [Lee03]. Roberts et al. wiederum erzielten ähnliche Ergebnisse durch Ko-dotierung von Cr-dotiertem ZnO mit Wasserstoff [Rob08]. Wasserstoff gilt in ZnO wiederum als flacher Donator.

Des Weiteren wird in der Theorie seit kurzem die Injektion freier Ladungsträger als möglicher Auslöser für eine starke ferromagnetische Kopplung von Mn-Ionen diskutiert [FR04, Qu,06]. Dadurch gelang es Ochsenbein et al. kürzlich, mit Hilfe der Elektronen-Spinresonanz-Spektroskopie (EPR¹) in Mn²⁺-dotierten ZnO-Nanopartikeln, eine in dieser Stärke zuvor nie erreichte ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mn²⁺-Spins zu messen [Och09]. Dies geschah unter Zuführung von zusätzlichen Leitungsbandelektronen (Photo-Dotierung), die durch Anregung der Nanopartikel mit ultravioletttem Licht erzeugt wurden. Die Ladungsträger vermittelten schließlich analog zur Bildung eines magnetischen Polarons den Ferromagnetismus zwischen den Mn²⁺-Spins.

Häufig fehlen bei den Untersuchungen von magnetisch dotiertem ZnO jedoch detaillierte Informationen über die lokale Struktur und den Ladungszustand der eingebauten Übergangsmetallionen, obwohl diese für ein Verständnis des beobachteten Magnetismus wichtig sind. Während alleine die Messung der Magnetisierung einer Probe noch keinen zuverlässigen Nachweis von Halbleitern mit magnetischen Eigenschaften erbringt, so kann mit Hilfe von magnetooptischen Messungen eindeutig eine magnetische Austauschkopplung zwischen den Spins der Ladungsträger und denen der magnetischen Dotierstoffe festgestellt werden [Gaj94]. Es gibt bisher jedoch nur wenige Arbeiten, die mit Hilfe magnetooptischer Techniken ferromagnetisches ZnO nachweisen konnten (siehe z.B. [Kit06b]). Ein ausführlicher Überblick über magnetisch dotiertes ZnO und eine eingehende Diskussion der Ursachen für den beobachteten Ferromagnetismus gehen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. An dieser Stelle soll auf weiterführende Literatur verwiesen werden (z. B. von Özgür et al.[Özg05]).

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen an magnetisch dotierten ZnO-Nanopartikeln vorgestellt und anhand der aktuellen Literatur diskutiert. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt eine ausführliche Diskussion der optischen, strukturellen sowie magnetischen Eigenschaften Cr-dotierter ZnO-Nanopartikel aus der Gasphase. Die strukturelle Analyse mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD²) und der XAS-Spektroskopie erfolgte bei der AG Winterer. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die optischen Eigenschaften Co-dotierter ZnO-Nanopartikel diskutiert.

¹engl.: Electron Paramagnetic Resonance

²engl.: X-ray Diffraction

4.1. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Chrom

Zur Untersuchung des Einflusses der Cr-Dotierung auf die strukturellen, optischen und magnetischen Eigenschaften von ZnO-Nanopartikeln wurden mit Hilfe der Methode aus Abbildung 2.1(a) drei verschiedene ZnO-Proben mit Cr-Konzentrationen von 3, 6 und 10 at.% bei der AG Winterer hergestellt. Um die optischen Eigenschaften der untersuchten Nanopartikel zu verbessern, wurden die Proben nach der strukturellen Analyse bei 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre angelassen.

4.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten (oben) und der angelassenen 3 at. % Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel (unten) sind in Abbildung 4.1(a) dargestellt. Beide Diffraktogramme wurden mit Hilfe der Rietveldverfeinerung ausgewertet [You93]. Dabei wurden die gemessenen Daten auf Basis einer Anfangskonfiguration mit der Methode der kleinsten Quadrate schrittweise angepasst.

Während die roten Punkte das eigentliche Messsignal darstellen, ist die durchgezogene, schwarze Linie das Ergebnis der Rietveldverfeinerung und die gestrichelte, grüne Linie die Differenz zwischen dem gemessenen Beugungsdiagramm und der Rietveldverfeinerung. Die berechneten Braggreflexe sind als vertikale Linien dargestellt. Das Diffraktogramm der synthetisierten Partikel weist nur wenig inkohärente Streuung auf. Dies zeigt, dass es sich um hochkristallines ZnO mit Wurtzitstruktur handelt. Die kristallografischen Eigenschaften zeigen, abgesehen von Abweichungen durch Größen- und Oberflächeneffekte in den Nanopartikeln, eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für ZnO-Volumenmaterial. Das komplette Ergebnis der Rietveldverfeinerung ist im Anhang A.1 dargestellt.

Die angelassene Probe hingegen zeigt zwei Phasen bestehend aus Wurtzit-ZnO und einem geringen Anteil (≈ 2 at. %) ZnCr_2O_4 , was einer Segregation der Cr-Atome aus der Wurtzit-Phase entspricht. Bei ZnCr_2O_4 handelt es sich um einen kubischen Spinell, bei dem das Cr auf Oktaederplätzen eingebaut ist. Der Unterschied in der Halbwertsbreite der Diffraktogramme für die angelassene und die synthetisierte Probe ist auf die veränderte Größe der Partikel nach dem Anlassen zurückzuführen. Abbildung 4.1(b) zeigt

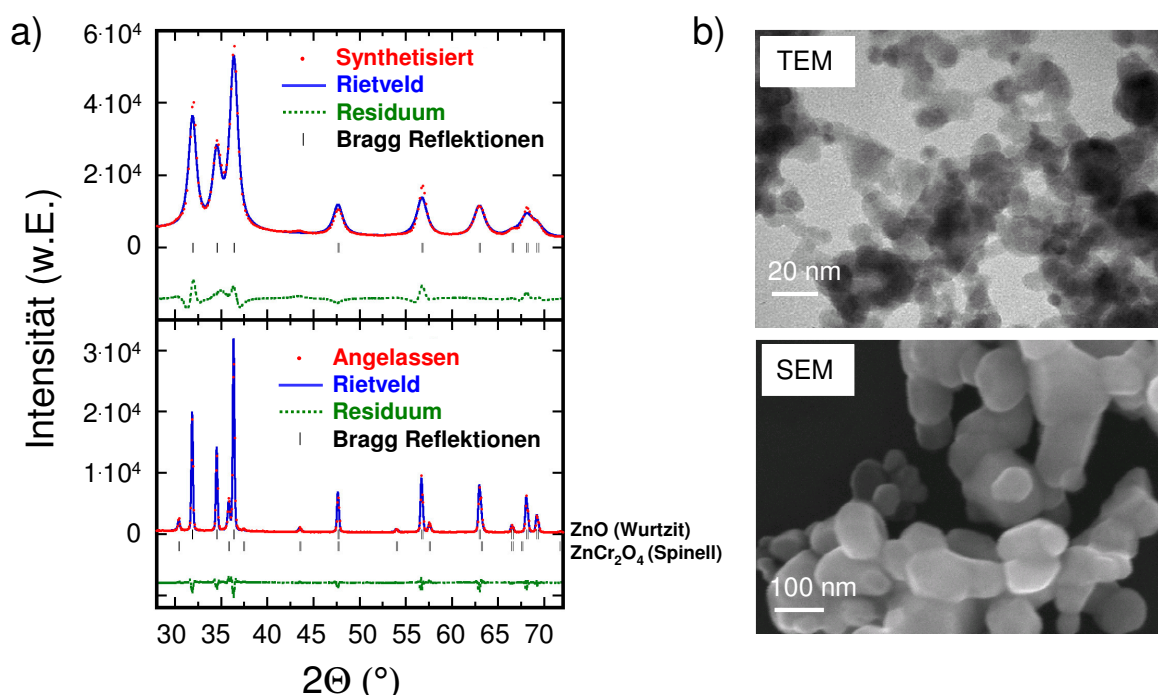


Abbildung 4.1.: a) Röntgendiffraktogramm der 3 at. % Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel vor (oben) und nach dem Anlassen (unten). b) TEM-Aufnahme der 6 at. % Cr-dotierten Probe vor dem Anlassen (oben) und SEM-Aufnahme der Probe nach dem Anlassen (unten).

eine TEM bzw. eine SEM³-Aufnahme der 6 at. % Cr-dotierten Probe vor und nach dem Anlassen. Aus diesen Aufnahmen lässt sich entnehmen, dass der mittlere Durchmesser der Partikel vor dem Anlassen noch etwa 11 nm beträgt, während er nach dem Anlassen auf 100-200 nm ansteigt.

Die XANES-Spektren an der Cr K-Kante sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Durch einen Vergleich der Anfangssteigungen der Spektren für Cr-dotiertes ZnO bei ca. 6000 eV mit den Spektren von Referenzmaterialien lässt sich die Wertigkeit des Cr im ZnO bestimmen (siehe Kap. 2.1.3). Während die Kurven von Chrom-Metall Cr⁰ und Natriumchromat (Cr⁶⁺) stark von den Kurven der Cr-dotierten Partikel abweichen, ergibt ein Vergleich mit dem dreiwertigen Chromoxid eine Übereinstimmung der Anfangssteigungen.

Somit liegt sowohl in der synthetisierten, als auch in der angelassenen Probe Cr³⁺ vor. Der Vorkantenpeak, der bei der synthetisierten Probe bei 5993 eV beobachtet wird, entspricht einem teilweise erlaubten, dipolaren Übergang, der aufgrund von Übergängen

³engl.: Scanning Electron Microscopy

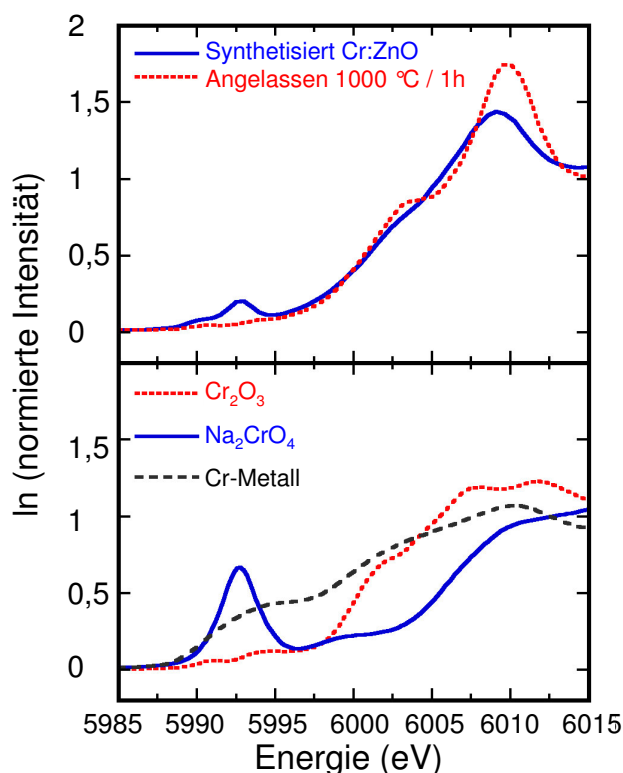


Abbildung 4.2.: XANES-Spektrum der 3 at. % Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel an der Cr K-Kante (oben) im Vergleich zu Natriumchromat (Na_2CrO_4), Cr-Metall und Chromoxid (Cr_2O_3). Es ist der natürliche Logarithmus (\ln) der normierten Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen.

zwischen $1s$ - und hybridisierten $3d$ - $2p$ Zuständen entsteht [Bia85]. Er ist ein Zeichen dafür, dass die Cr-Atome teilweise auf Tetraederplätzen (Zn) eingebaut sind. Das Verschwinden dieses Peaks nach dem Anlassen deutet an, dass sich die Cr-Atome von den Tetraederplätzen wegbewegt haben und nun möglicherweise oktaedrisch koordiniert sind (siehe Abb. 4.1).

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, können aus dem EXAFS-Bereich, oberhalb der Absorptionskante, Rückschlüsse auf den Abstand und die Anzahl benachbarter Atome gezogen werden. Mit Hilfe der RMC-Analyse können die gemessenen EXAFS-Daten angepasst und daraus die atomare Konfiguration des gemessenen Materials bestimmt werden [Win00]. Abbildung 4.3 zeigt die gemessenen Zn- und Cr-EXAFS Spektren der 3 at. % Cr-dotierten Probe zusammen mit der RMC-Analyse im k -Raum.

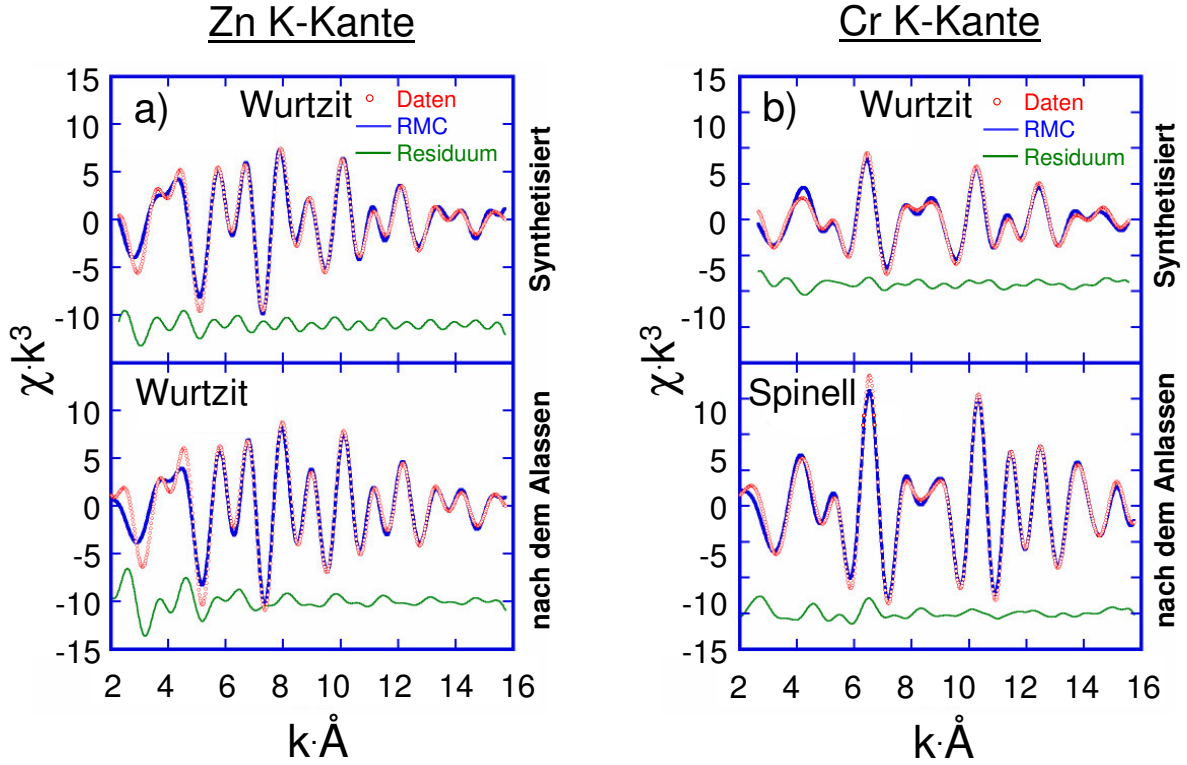


Abbildung 4.3.: a) Zn K-Kanten EXAFS-Spektrum der Cr-dotierten ZnO Probe (3 at. % Cr) vor (oben) und nach dem Anlassen. Die Daten der Probe vor dem Anlassen wurden mit Hilfe der umgekehrten Monte Carlo Methode analysiert. Als Anfangskonfiguration wurden Cr-Atome auf substitutionellen Zn-Plätzen gewählt, während bei der angelassenen Probe von einer kompletten Segregation der Cr-Atome ausgegangen wurde und das Zn-Spektrum mit reinem ZnO als Anfangskonfiguration analysiert wurde. b) Cr K-Kantenspektrum der Cr-dotierten Probe vor dem Anlassen (oben), unter Verwendung eines ZnO-Wurtzitmodells mit Cr auf substitutionellen Zn-Plätzen als Anfangskonfiguration und nach dem Anlassen (unten) mit reinem ZnCr_2O_4 als Anfangskonfiguration.

Das Spektrum ist mit k^3 gewichtet, was üblicherweise gemacht wird, um den Abfall der Intensität der Oszillation mit größer werdenden Wellenzahlen zu kompensieren [Wei06]. Die Daten der synthetisierten Probe (oben) wurden erfolgreich mit einem Modell angepasst, welches auf Wurtzit-ZnO mit Cr auf Zn-Plätzen basiert. Für die angelassene Probe war dies nicht mehr möglich. Hier wurde die geringste Abweichung zwischen Experiment und RMC-Analyse mit einem Modell erreicht, welches von der vollständigen Segregation von Cr und der Bildung von Zink-Chromit (ZnCr_2O_4) als zweite Phase

ausgeht. Da der Cr-Anteil und somit auch der ZnCr_2O_4 -Anteil klein sind, wurde das Zn-Spektrum mit einem reinen ZnO-Modell und das Cr-Spektrum mit einem reinen ZnCr_2O_4 -Modell angepasst. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Rietveldverfeinerung (siehe Anhang A.1). Die Korrelation zwischen EXAFS- und XRD-Daten liegt darin begründet, dass die Nanopartikel eine hohe Kristallinität besitzen. Daher weisen die strukturellen Informationen aus der Untersuchung der Nahordnung (EXAFS) und Fernordnung (XRD) keinen maßgeblichen Unterschied auf.

Die Röntgenabsorption liefert aber noch zusätzliche Informationen über die lokale Struktur der Dotierstoffatome, welche mit XRD nicht zugänglich sind. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse der RMC-Analyse als Kationen-Paarverteilungsfunktionen dargestellt. Diese beschreiben die Wahrscheinlichkeit, ein Atom (hier Kation) in einem bestimmten Abstand von einem anderen Atom zu finden [Ros10]. Die obere Hälfte von Abbildung 4.4 zeigt die idealen Zn-Zn-, Zn-Cr- und Cr-Cr- Paarverteilungsfunktionen mit einem idealen Spinell- bzw. Wurtzitmodell⁴ als Anfangskonfigurationen. Aus einem Vergleich der Kationen-Paarverteilungsfunktionen $g(\text{Zn} - \text{Cr})$, $g(\text{Cr} - \text{Cr})$ und $g(\text{Zn} - \text{Zn})$ der synthetisierten Probe mit den substitutionellen Wurtzitmodellen ist zu erkennen, dass einige Cr-Atome auf Zn-Plätzen eingebaut zu sein scheinen. Die Paarverteilungsfunktionen bei den entsprechenden Positionen überlappen zumindest teilweise. Diese Beobachtung deckt sich mit den XANES-Messungen und XRD-Untersuchungen an mit unterschiedlichen Cr-Konzentrationen dotiertem ZnO, die zeigen, dass Cr-Atome in die Wurtzitstruktur des ZnO eingebaut wurden [Jin07]. Der Vergleich zeigt aber auch für $g(\text{Zn} - \text{Cr})$ und $g(\text{Cr} - \text{Cr})$, dass diese nicht komplett überlappen, was der Fall wäre, wenn alle Cr-Atome auf Zn-Plätzen eingebaut wären. Stattdessen weisen die Kationen-Paarverteilungsfunktionen Satelliten auf, die vom idealen, substitutionellen Wurtzitmodell abweichen. Ein möglicher Grund für diese Abweichung sind Cr-Atome auf verzerrten Tetraederplätzen oder auf interstitiellen Plätzen [Jin07].

Nach dem Anlassen ist eine deutliche Änderung der Kationen-Paarverteilungsfunktionen zu beobachten und die Satelliten sind nahezu verschwunden. Insbesondere $g(\text{Zn} - \text{Cr})$ und $g(\text{Cr} - \text{Cr})$ zeigen nun eine deutliche Übereinstimmung mit dem idealen Spinell-Modell für ZnCr_2O_4 , wo Zn tetraedrisch und Cr oktaedrisch koordiniert sind. Auch hier

⁴Es wurden zwei ideale Wurtzitmodelle als Anfangskonfiguration verwendet, wobei eines von reinem ZnO und das andere von ZnO mit Cr auf substitutionellen Zn-Plätzen ausgeht

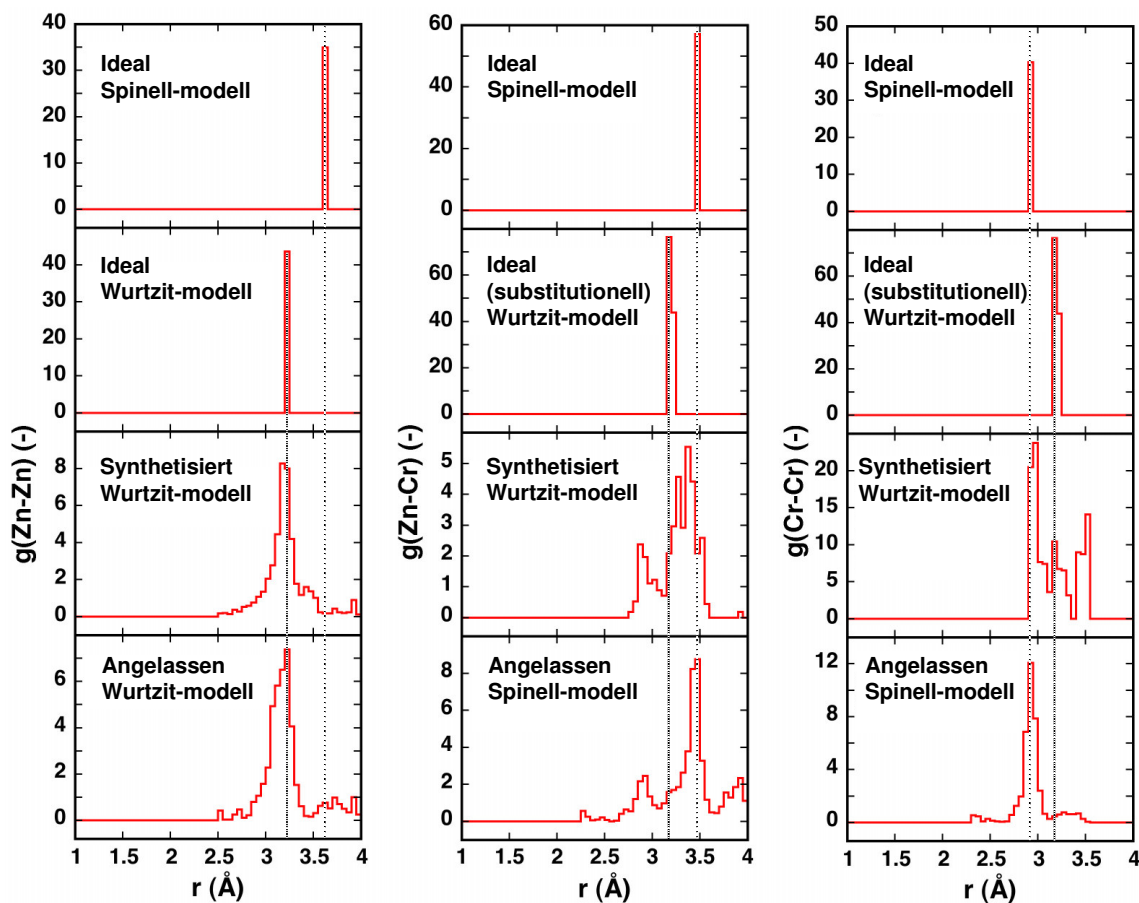


Abbildung 4.4.: Kationen-Paarverteilungsfunktion (Links: Zn-Zn, Mitte: Zn-Cr, Rechts: Cr-Cr) abgeleitet aus der RMC-Analyse der EXAFS-Daten. Oben sind jeweils die idealen Modelle (keine thermische oder strukturelle Fehlordnung), in der Mitte die synthetisierte Probe und unten die angelassene Probe dargestellt.

ist eine Korrelation mit den XANES-Messungen festzustellen, bei denen der für die tetraedische Anordnung typische Vorkantenpeak (5993 eV) nach dem Anlassen verschwunden war. Hier ist interessant zu beobachten, dass $g(\text{Zn} - \text{Zn})$ weiterhin eine klare Übereinstimmung mit dem idealen Wurtzitmodell zeigt, obwohl im ersten Moment eine Übereinstimmung mit dem Spinell-Modell zu erwarten wäre. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, dass die Probe mit 3 % Cr dotiert ist. Die Kationen-Paarverteilungsfunktion wird daher zu 97 % durch undotiertes Wurtzit ZnO dominiert und enthält nur zu maximal 3 % einen Beitrag aus ZnCr_2O_4 . In Kapitel A.1 ist das komplette Ergebnis der RMC-Analyse der EXAFS-Daten im Vergleich zu den Ergebnissen der Rietveldverfeinerung zu sehen.

Die bedeutendste Abweichung zwischen den Ergebnissen der XRD- und der EXAFS-Messungen der angelassenen Probe ist bei der Cr-Zn-Koordinationszahl zu beobachten (siehe Abb. A.1). Die RMC-Analyse liefert einen Wert von 3,5(9), sollte aber entsprechend der Fernordnung aus den XRD-Daten den Wert 6 haben. Diese Abweichung lässt sich durch die Verteilung der Cr-Atome auf die verschiedenen Oktaederplätze in dem ZnCr_2O_4 -Spinell erklären. Simulationen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen tatsächlich, dass der Einbau von Cr auf Oktaederplätzen in ZnO günstiger ist, als der auf Tetraederplätzen [Sch09]. Das könnte ein Grund für die vollständige Segregation des Cr und die Bildung der ZnCr_2O_4 -Phase sein, wo Oktaederplätze für Cr^{3+} und Tetraederplätze für Zn^{2+} zur Verfügung stehen.

4.1.2. Optische Eigenschaften

Wie aus den vorherigen Untersuchung hervorgeht, ist ein Teil der Cr-Atome auf Tetraederplätzen im ZnO eingebaut. Nun ist es interessant, welchen Einfluss der Einbau von Fremdatomen in die Wurtzitstruktur der Nanopartikel auf deren optische Eigenschaften hat. Hier stellt sich maßgeblich die Frage, ob ähnlich wie beim undotierten ZnO, effiziente Photolumineszenz zu beobachten ist oder ob das Cr als nicht-strahlender Rekombinationskanal agiert. Der Einfluss der Cr-Dotierung und des Anlassens auf die optischen Eigenschaften der ZnO-Nanopartikel wurden mit Hilfe der zeitintegrierten und zeitaufgelösten PL-Spektroskopie untersucht (siehe Kap. 2.2). Abbildung 4.5(a) zeigt die Raumtemperatur PL-Spektren der Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel mit Cr-Konzentrationen von 3, 6 und 10 at. % vor dem Anlassen. Alle Spektren zeigen eine ausgeprägte, bandkanten nahe PL bei ca. 3,25 eV und eine breite Lumineszenz bei ca. 2,5 eV, die der Rekombination über Defektzustände, verursacht durch Sauerstofffehlstellen oder Kupferverunreinigungen, zugeschrieben wird [Van96, Su,06]. Mit zunehmender Cr-Konzentration kommt es zu einer Abnahme der bandkantennahen PL und bei einer Cr-Konzentration von 10 at. % wird das Spektrum von der breiten Defektlumineszenz dominiert. Aufgrund der Tatsache, dass die Partikel relativ inhomogen auf dem Substrat verteilt waren, kam es zu einer positionsabhängigen Variation der PL-Intensität. Daher reicht in inhomogenen Systemen ein einfacher Vergleich der PL-Intensitäten nicht aus, um sich ein zuverlässiges Bild über die Auswirkung der Cr-Dotierung auf die optischen Eigenschaften der Nanopartikel zu machen.

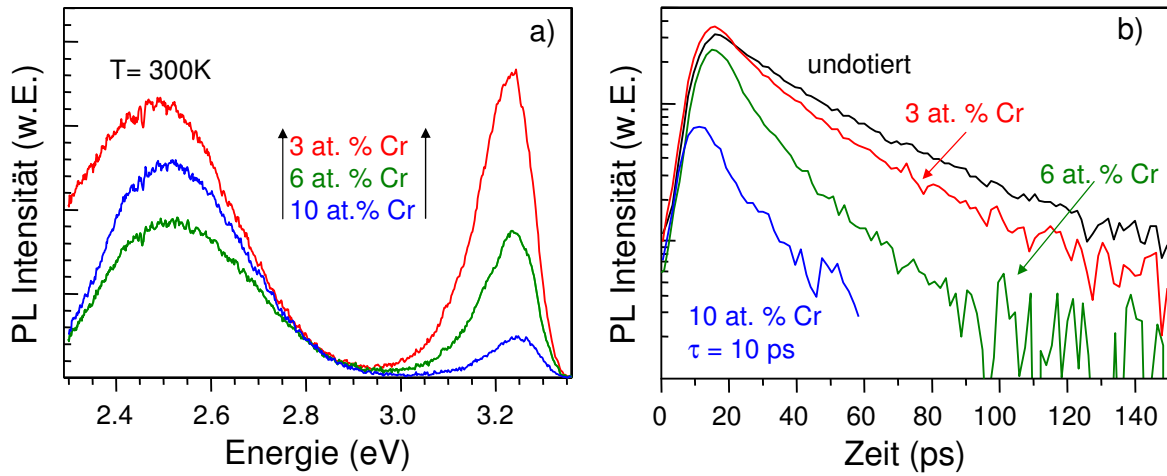


Abbildung 4.5.: a) Zeitintegrierte PL-Spektren der Cr-dotierten Partikel mit verschiedenen Cr-Konzentrationen bei Raumtemperatur. b) Transiente bandkantennahe PL bei Raumtemperatur für verschiedene Cr-Konzentrationen. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

Im Gegensatz zu den PL-Intensitäten sind die Rekombinationszeiten der Ladungsträger, die mit Hilfe der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie gemessen werden können, ein direktes Maß der optischen Qualität der Cr-dotierten Nanopartikel. In Abbildung 4.5(b) sind die PL-Zerfallskurven der bandkantennahen Übergänge der undotierten und Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel dargestellt. Sie bestätigen die Ergebnisse der zeitintegrierten PL-Messungen. Während die undotierten ZnO-Nanopartikel einen biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten von $\tau_1 = 20$ ps und $\tau_2 = 60$ ps aufweisen, kommt es mit zunehmender Cr-Dotierung zu einer drastischen Verkürzung der Zerfallszeit bis hin zu $\tau = 10$ ps bei einer Cr-Dotierung von 10 at. %. Für Cr-dotiertes ZnSe und Mn-dotiertes ZnO wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die verkürzte Lebensdauer der Ladungsträger wurde hier auf Verluste über Zustände in der Bandlücke zurückgeführt, die durch den Einbau der Übergangsmetallionen in das ZnO-Kristallgitter entstehen [Bha99, Jin03, Nor04]. Nachdem die Proben bei 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre angelassen wurden, erhöhte sich die PL-Intensität um einen Faktor von etwa 15. Darüber hinaus verbesserte sich die laterale Homogenität auf der Probe und die Defektlumineszenz bei ca. 2,5 eV verschwand nahezu vollständig. Die verbesserte Quanteneffizienz lässt sich beispielsweise durch das Ausheilen nicht-strahlender Defekte in den Nanopartikeln erklären. Darüber hinaus kommt es durch die Segregation der Cr-Atome (siehe Kap. 4.1.1) zu einer

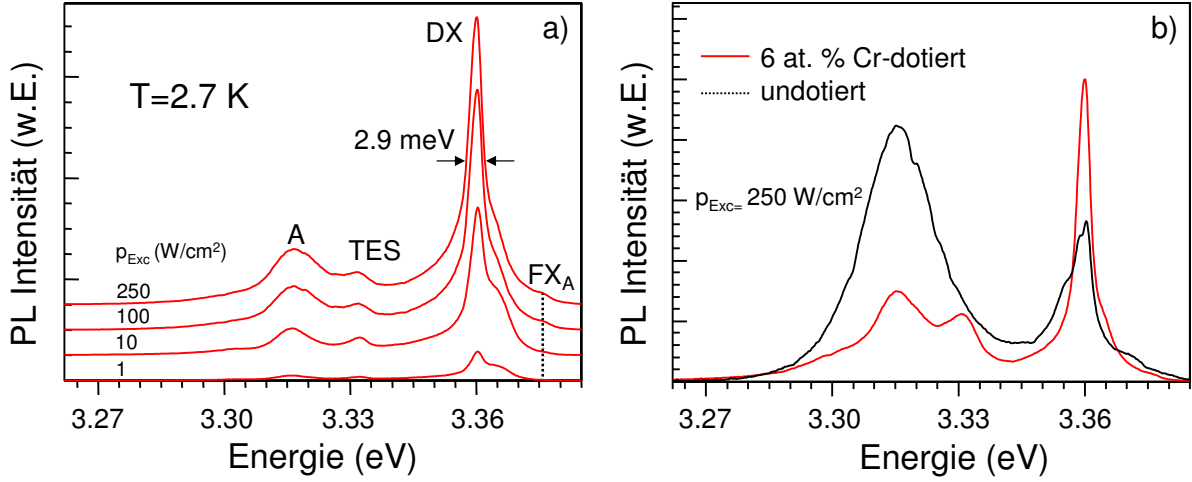


Abbildung 4.6.: a) PL-Spektren der 6 at. % Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel bei verschiedenen Anregungsdichten und $T = 2,7$ K. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. b) Vergleich der dotierten mit der undotierten Probe bei gleicher Anregungsdichte.

Reduzierung nicht-strahlender Übergänge über Zustände in der Bandlücke. Auch eine Verringerung nicht-strahlender Verluste über Oberflächenzustände könnte ein Grund für die erhöhte PL-Intensität sein.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, besitzen die angelassenen Nanopartikel im Vergleich zu den synthetisierten Partikeln einen um den Faktor 10-20 größeren Durchmesser und somit ein verringertes Oberflächen- zu Volumenverhältnis. Das Tieftemperatur PL-Spektrum ($T = 2,7$ K) der 6 at. %-Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel in Abhängigkeit von p_{Exc} ist in Abbildung 4.6(a) dargestellt. Es ist vergleichbar mit dem Spektrum der undotierten Partikel aus Kapitel 3.1 (siehe Abb. 4.6(b)). Das Spektrum wird von mehreren bandkantennahen Übergängen dominiert, deren stärkster Übergang bei etwa 3,36 eV zu beobachten ist und mehreren DX zugeordnet werden kann [Mey04]. Die Besonderheit dieses Übergangs im Vergleich zu der undotierten Probe ist die relativ schmale Linienbreite mit einer Halbwertsbreite von $\approx 2,9$ meV (vgl. 3,7 meV für undotierte Partikel). Auf der Hochenergieseite des DX-Übergangs ist ein weiterer Übergang bei ca. 3,365 eV zu beobachten, dessen Intensität bei hohen Anregungsdichten sättigt. Der Ursprung dieses Übergangs ist nicht vollständig geklärt. Er wird jedoch unter anderem mit der Rekombination über oberflächengebundene oder ionisierte donatorgebundene Exzitonen begründet [Wis06, Gra05, Mey04]. Bei einer weiteren Erhöhung der Anregungsdichte kommt es bei ca. 3,376 eV zum Übergang eines freien Exzitons (FX_A). Die resultie-

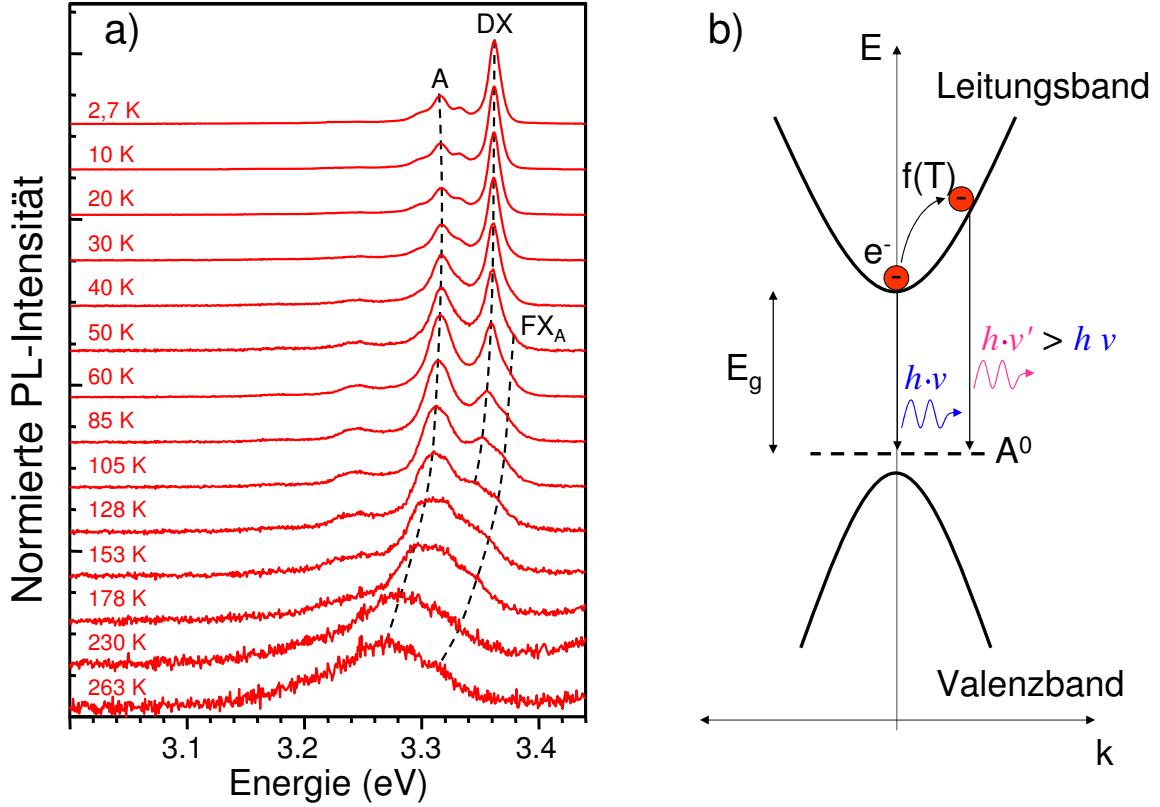


Abbildung 4.7.: a) Temperaturabhängige PL-Spektren der angelassenen ZnO-Nanopartikel mit 6 at. % Cr. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. b) Schematische Darstellung der thermischen Anregung des Elektrons im Leitungsband als Ursache der asymmetrischen Verbreiterung der A-Linie.

rende Donatorbindungsenergie beträgt demzufolge etwa 16 meV (vgl. Kapitel 3.2). Im Spektralbereich zwischen 3,30 eV und 3,34 eV sind zwei weitere Übergänge zu erkennen. Wie schon in Kapitel 3.1 diskutiert, handelt es sich bei dem Übergang bei 3,332 eV aufgrund des gleichen Sättigungsverhaltens und der charakteristischen Separationsenergie von 29 meV um einen TE-Satelliten von DX. Die A-Linie bei ca. 3,315 eV weist im Vergleich zu den undotierten ZnO-Nanopartikeln eine deutlich geringere Intensität auf (siehe Abb. 4.6(b)).

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der PL in Abbildung 4.7(a), so sieht man, dass das DX thermisch aktiviert wird ($E_a = 15$ meV). Gleichzeitig kommt es zu einer ausgeprägten Emission des freien A-Exzitons, welche selbst bei hohen Temperaturen zu beobachten ist und zusammen mit der A-Linie das Spektrum bei hohen Temperaturen

dominiert. Aufgrund der schmalen Linienbreiten ist es möglich, aus den Spektren weitere Informationen über die Ursache der A-Linie zu ziehen. Aus dem Temperaturverhalten der PL geht hervor, dass sich die A-Linie auf der Hochenergieseite mit zunehmender Temperatur asymmetrisch verbreitert. Das gleiche Verhalten ist in Abbildung 4.6(a) mit zunehmender Anregungsdichte zu erkennen. Es ist typisch für einen Übergang eines freien Elektrons im Leitungsband mit einem neutralen Akzeptor und ein weiterer Hinweis darauf, dass die A-Linie Übergängen freier Elektronen in neutrale Akzeptorzustände (e, A^0) zugeordnet werden kann, die aufgrund von Stapelfehlern im Kristall entstehen [Sch07b].

Die Auswirkung hoher Temperaturen auf das Rekombinationsverhalten eines solchen Übergangs ist in Abbildung 4.7(b) schematisch dargestellt. Das freie Elektron, welches sich im Leitungsband befindet, wird bei hohen Temperaturen weiter in das Leitungsband angeregt und rekombiniert anschließend bei einer höheren Energie. Das hat zur Folge, dass es im Spektrum zu einer asymmetrischen Verbreiterung auf der Hochenergieseite dieses Übergangs kommt. Vergleicht man die integrierte PL-Intensität bei Raumtemperatur mit der bei $T = 2,7$ K so ändert sich diese nur um einen Faktor von ≈ 50 , was ein Zeichen für die guten optischen Eigenschaften der Cr-dotierten Nanopartikel ist. Die verringerte Linienbreite und die geringere Intensität der A-Linie im Vergleich zur undotierten Probe scheint ein Effekt der Segregation der Cr-Atome aus dem Kristallgitter des ZnO zu sein. Vermutlich kommt es dabei zu einer Verringerung von Stapelfehlern.

Aufgrund der schmalen Linienbreite der PL der Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel liegt es nahe zu untersuchen, welchen Einfluss ein externes Magnetfeld auf die PL hat. Dazu wurden die auf Siliziumsubstrat aufgebrachten Partikel auf den Kühlfinger eines Durchflussskryostaten geklebt und in die Bohrung eines supraleitenden Magneten geschoben. Abbildung 4.8 zeigt das zeitintegrierte Spektrum der bandkantennahen PL bei 4 K, welches unter Dauerstrichanregung mit einem Argon-Ionen-Lasers entstanden ist. Wie zu erkennen ist, erbringen Magnetfelder bis zu 5 T keinen messbaren Nachweis einer *sp-d*-Austauschkopplung der Cr-Atome mit den Spins der freien oder an Donatoren gebunden Exzitonen. Es wird jedoch diskutiert, dass die Austauschintegrale in magnetisch dotiertem ZnO sehr klein sind [Pac06]. Zudem stellt sich die Frage, ob es zu einer effektiven Austauschkopplung der Exzitonenspins im ZnO mit den Spins der Übergangsmetallionen in der ZnCr_2O_4 -Spinellphase kommt. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, dass die be-

obachtete PL ausschließlich aus angelassenen, undotierten ZnO-Nanopartikeln resultiert und es daher zu keinem messbaren magnetooptischen Effekt kommt.

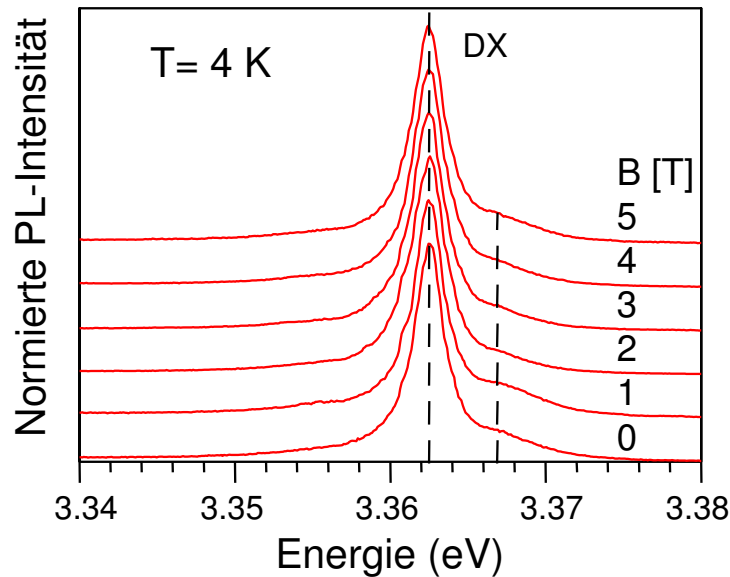


Abbildung 4.8.: PL-Spektrum der bandkantennahen Übergänge in Abhängigkeit eines Magnetfeldes in Faraday-Geometrie. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben.

4.1.3. Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der angelassenen, Cr-dotierten ZnO-Nanopartikel wurden von Herrn Prof. Mehmet Acet am Lehrstuhl für Struktur und Magnetismus nanoskaliger Systeme an der Universität Duisburg-Essen mit Hilfe von SQUID⁵-Messungen untersucht. Bei einem SQUID handelt es sich um ein Gerät, das mit Hilfe der Flussquantisierung in supraleitenden Ringen die Messung extrem kleiner Magnetfelder ermöglicht [Cla06]. Während die Messergebnisse für die ZnO-Nanopartikel mit dem geringsten Cr-Anteil (3 at.%) keine bedeutende magnetische Signatur besaßen, konnte bei den Proben mit höheren Cr-Konzentrationen ein deutliches magnetisches Verhalten beobachtet werden. Wie in Abbildung 4.9(a) zu sehen ist, zeigt die Magnetisierungsmessung der

⁵Superconducting Quantum Interference Device

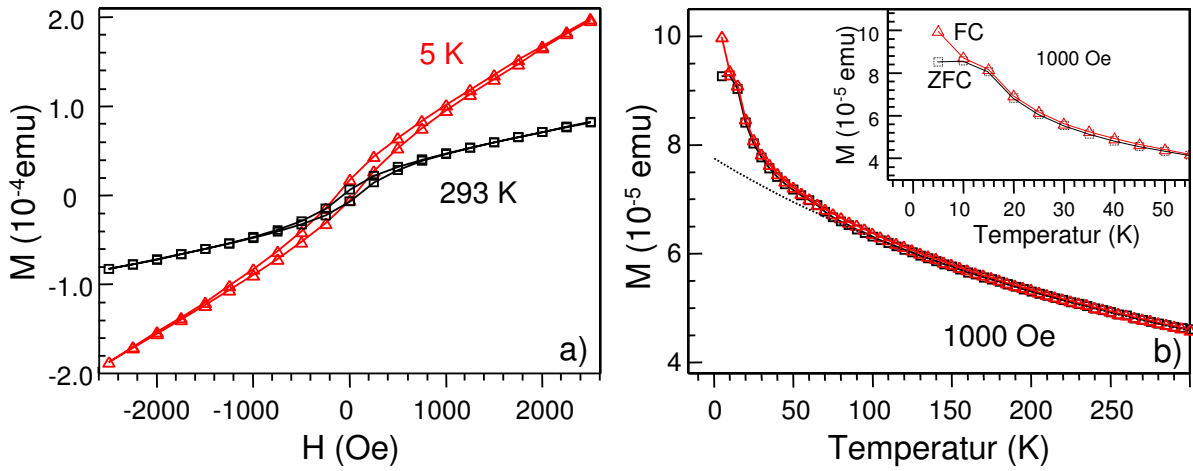


Abbildung 4.9.: a) Magnetisierungsmessung der angelassenen Probe (6 at. % Cr) bei 5 K und 293 K. b) Temperaturabhängige Magnetisierungsmessung mit paramagnetischem Charakter oberhalb von 80 K mit einer Anpassung nach Gl. 4.1 mit $M = \chi \cdot H$. Der Bildeinschub zeigt eine Vergrößerung der Kurve von 0 - 50 K.

6 at. % Cr-dotierten Probe sowohl bei 5 K, als auch bei Raumtemperatur Hystereseverhalten. Die Hysterese ist jeweils mit einem relativ starken linearen Untergrund überlagert, welcher auf einen hohen Anteil von Cr-Atomen mit paramagnetischem Verhalten hinweist [Die07]. Die Koerzitivfeldstärke beträgt 80 Oe, was vergleichbar mit Werten ist, die beispielsweise für polykristalline Cr-dotierte ZnO-Filme oder Cr-dotierte Dünnschichten mit einer Li-Ko-Dotierung beobachtet wurde [Liu07, Lee03]. Es konnten jedoch auch schon höhere Koerzitivfeldstärken im Bereich einiger Hundert Oe in magnetisch dotiertem ZnO gemessen werden [Kit06a][Tua04].

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurden Messungen unter zwei verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Zunächst wurde die Probe ohne externes Magnetfeld von 300 K auf 5 K gekühlt. Anschließend wurde ein externes Magnetfeld mit einer Feldstärke von 1000 Oe angelegt und die Probentemperatur wurde schrittweise wieder auf 300 K erhöht und die Magnetisierung der Probe gemessen (ZFC⁶). Im zweiten Fall wurde die Probe in einem externen Feld (1000 Oe) von 300 K auf 5 K gekühlt und die Magnetisierung der Probe gemessen (FC⁷). Wie in Abbildung 4.9(b) zu erkennen ist, nimmt die Magnetisierung der Probe oberhalb von 12 K

⁶engl.: Zero Field Cooling

⁷engl.: Field Cooling

bei steigender Temperatur ab. Unterhalb von $T = 12$ K ist eine deutliche Aufspaltung zwischen der FC-Kurve und der ZFC-Kurve zu beobachten (siehe Bildeinschub in Abb. 4.9(b)). Die Temperaturabhängigkeit der 6 at. % Cr-dotierten Probe stimmt gut mit den magnetischen Daten von ZnCr_2O_4 aus der Literatur überein [Tua04, Mar01]. Oberhalb von 80 K können die Daten sehr gut durch das Curie-Weiss Gesetz angepasst werden (gestrichelte Linie in Abb. 4.9(b)), welches die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ) eines Paramagneten unter dem Einfluss kooperativer Effekte benachbarter paramagnetischer Atome beschreibt:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (4.1)$$

C Curie-Konstante

Die aus der Anpassung resultierende Curie-Weiss Temperatur beträgt $T_c = -420$ K, was in guter Übereinstimmung mit Werten von $|T_c| = 390-400$ K für ZnCr_2O_4 aus der Literatur ist [Che02, Mar01]. Die Magnetisierungskurve besitzt bei $T \approx 12$ K einen Scheitelpunkt, unterhalb dessen die Magnetisierung der FC-Kurve leicht abnimmt. Dieses Verhalten ist typisch für einen Antiferromagneten und die Temperatur, bei der der Scheitelpunkt auftritt, wird Néel-Temperatur (T_N) genannt. Sie stellt die kritische Temperatur dar, oberhalb derer ein Antiferromagnet paramagnetisch wird [Kit73]. Der Wert von $T_N \approx 12$ K ist darüber hinaus in sehr guter Übereinstimmung mit dem antiferromagnetischen Übergang von ZnCr_2O_4 [Mar01, Che02]. Unterhalb von T_N richten sich die Spins antiparallel aus und das magnetische Moment wird kleiner. Im Gegensatz dazu steigt die Magnetisierung der FC-Kurve unterhalb von T_N weiter an. Das deutet darauf hin, dass das externe Feld die antiferromagnetische Ordnung zerstört [Che02].

Bei der Betrachtung von Abbildung 4.9(b) fällt auf, dass bereits unterhalb von etwa 100 K eine Abweichung der Magnetisierung vom Curie-Weiss-Gesetz zu erkennen ist. Der Grund dieser Abweichung ist nicht abschließend geklärt, jedoch könnte eine mögliche Ursache der zunehmende Einfluss der Nahordnung in diesem Temperaturbereich sein [Xue08].

Nach der vorherigen Betrachtung stellt sich nun die Frage, was der Ursprung für das Hystereseverhalten bei Raumtemperatur ist. Für einen idealen Antiferromagneten ist dies nicht zu erwarten. Dietl et. al untersuchten die magnetischen Eigenschaften Co-

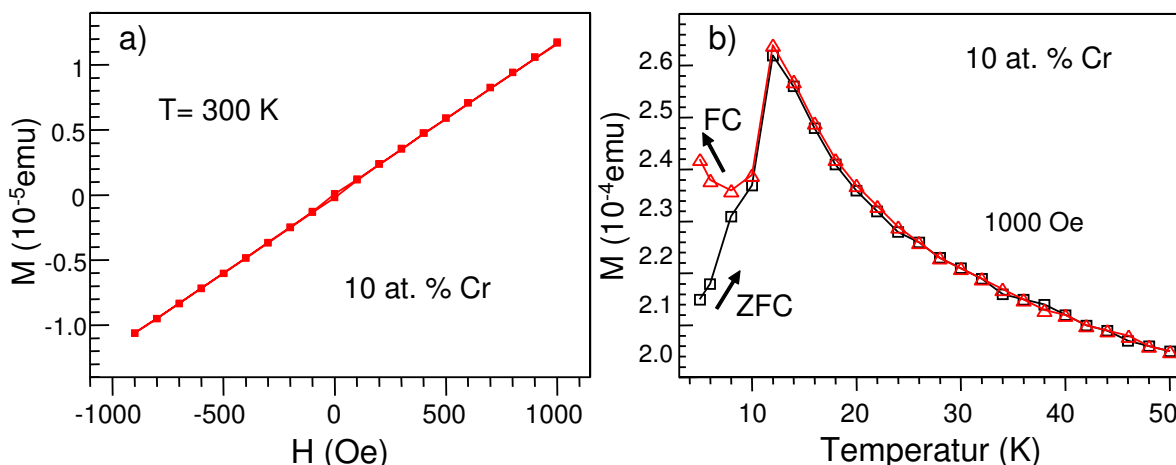


Abbildung 4.10.: a) Magnetisierung der 10 at. % Cr-dotierten Probe in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes bei 300 K. b) Temperaturabhängige Magnetisierungsmessung der 10 at. % Cr-dotierten Probe.

dotierter ZnO-Dünnschichten in einer systematischen Studie und sie beobachteten ein Hystereseverhalten sowohl bei Tief-, als auch bei Raumtemperatur [Die07]. Sie schrieben dieses den nicht abgesättigten Spins auf der Oberfläche antiferromagnetischer, Co-reicher ZnCoO-Nanopartikel in den Dünnschichten zu. Der ebenfalls beobachtete paramagnetische Untergrund der Hysteresekurven wurde dagegen einem Anteil paramagnetischer ZnCoO-Nanopartikel zugeschrieben. Auch in Cobaltoxid (Co_3O_4), welches einen Antiferromagnet bei Tieftemperatur darstellt, zeigte sich ferromagnetisches Verhalten, welches auf nicht abgesättigte Oberflächenspins zurückgeführt wurde [Wan05]. Ein möglicher Grund für das in Abbildung 4.9 beobachtete Hystereseverhalten ist daher die ferromagnetische Ausrichtung nicht abgesättigter Oberflächenspins der Spinellphase ZnCr_2O_4 .

Im Gegensatz zur Probe mit 6 at.% Cr zeigt die Magnetisierungskurve der 10 at. % Cr-dotierten Probe keine Abweichung von einem linearen Verhalten zwischen dem magnetischen Feld und der Magnetisierung bei Raumtemperatur (Abb. 4.10(a)). Die temperaturabhängige Magnetisierung ist in Abbildung 4.10(b) dargestellt. Wie schon zuvor besitzt die Probe oberhalb von 12 K paramagnetischen Charakter. Es entsteht jedoch bei ca. 12 K ein ausgeprägter Scheitelpunkt, unterhalb dessen die Magnetisierung mit geringer werdender Temperatur abnimmt. Zudem kommt es zu einer starken Aufspaltung zwischen der FC- und der ZFC-Kurve. Dieses Verhalten wird üblicherweise in Spingläsern beobachtet [Ben08]. Diese entstehen unter anderem in Halbleitern, die mit hohen Konzentrationen von Übergangsmetallionen dotiert wurden [Fur88a, Fuk01, Zha06]. Hier ist

es aufgrund von Frustration antiferromagnetisch wechselwirkender Spins der Übergangsmetallionen nicht möglich, einen Zustand niedrigster Energie einzunehmen.

Die in diesem Abschnitt gemachten Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Cr zwar zu einem Teil auf Tetraederplätzen im ZnO einbaut. Die energetisch günstigere Koordination ist jedoch der Einbau auf Oktaederplätzen. Obwohl XAS-Untersuchungen an den angelassenen Proben eine nahezu völlige Segregation der Cr-Atome aus dem ZnO zeigen, kommt es zur Ausbildung eines ferromagnetischen Verhaltens. Diese ferromagnetische Phase resultiert vermutlich aus nicht abgesättigten Spins an der Oberfläche der ZnCr_2O_4 -Cluster.

4.2. ZnO-Nanopartikel dotiert mit Cobalt

Abbildung 4.11(a) zeigt die zeitintegrierten Raumtemperatur-PL-Spektren für drei verschiedene Co-dotierte ZnO-Nanopartikelproben (0,1 at. %, 1 at. %, 5 at. %) im Vergleich mit einer undotierten Probe. Die undotierten Partikel besitzen eine ausgeprägte bandkantennahe PL, während das gesamte Spektrum von einer spektral sehr breiten Defektlumineszenz dominiert wird. Schon bei Dotierung mit einer Co-Konzentration von 0,1 % kommt es zu einer drastischen Verringerung der Intensität des bandkantennahen Übergangs, der schließlich ab einer Konzentration von 5 % nahezu verschwunden ist. In Abbildung 4.11(b) ist die Intensität der bandkantennahen PL als Funktion der Co-Konzentration dargestellt. Der Bildeinschub zeigt beispielhaft die Fotografieaufnahme einer mit 10 % Co dotierten ZnO-Nanopartikelprobe. Sie besitzt eine deutliche Grünfärbung, was ein Hinweis auf den erfolgreichen Einbau von Cobalt in die kristalline Struktur von ZnO ist [Col06]. Die Färbung resultiert dabei aus der Absorption des einfallenden Lichts im ultravioletten, blauen und roten Spektralbereich [Kni09]. Neben einer Verringerung der bandkantennahen PL fällt bei den Co-dotierten Nanopartikeln ein zusätzlicher Übergang bei ca. 1,8 eV auf, der bei den undotierten Partikeln nicht zu beobachten ist und dessen Intensität mit zunehmender Co-Konzentration ansteigt. Seine spektrale Lage ist in guter Übereinstimmung mit dem internen Übergang zwischen dem 4A_2 -Grundzustand und dem angeregten $^4T_1(P)$ -Zustand der Co^{2+} -Ionen in der tetraedrischen Umgebung des ZnO-Wurtzitgitters (siehe Bildeinschub von Abb. 4.11). Dies ist ein deutlicher Hinweis auf den substitutionellen Einbau von Co^{2+} -Ionen auf tetraedrische

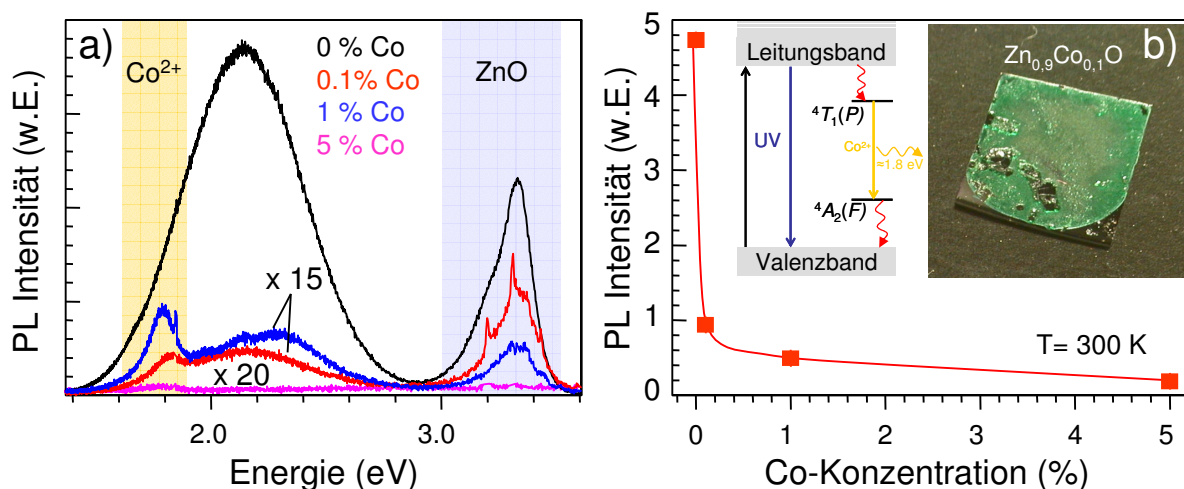


Abbildung 4.11.: a) Raumtemperatur PL-Spektrum der Co-dotierten ZnO-Nanopartikel im Vergleich zu undotierten Partikeln. b) Intensität der bandkantennahen PL in Abhängigkeit der Co-Konzentration. Die beiden Bildeinschübe zeigen schematisch den Intra- d -Schalen-Übergang des Co^{2+} und eine Fotografaufnahme einer mit 10 % Co dotierten ZnO-Nanopartikelprobe.

Zn^{2+} -Plätze [Wan08, Lom06]. Ein genaueres Bild des internen Co^{2+} -Überganges erhält man bei tiefen Temperaturen.

In Abbildung 4.12(a) ist das zeitintegrierte Tieftemperaturspektrum einer Probe gezeigt, die mit 0,1 % Cobalt dotiert wurde. Das Co^{2+} -Spektrum zeigt eine spektral scharfe Linie bei ca. 1,875 eV, gefolgt von mehreren Satelliten auf der Niederenergieseite des Spektrums. Die Ursache dieser scharfen Linien wird unter anderem auf Übergänge zwischen den angeregten Zuständen und dem Grundzustand der Co^{2+} -Ionen auf Zn-Plätzen zurückgeführt [Lin09, Yuh06]. Aufgrund der Energieseparation von 55 meV bzw. 16 meV zum Übergang bei 1,875 eV werden diese Übergänge in der Literatur häufig auch der E_2^{High} und E_2^{Low} -Phononen-Replik des internen Co^{2+} -Übergangs bei 1,875 eV zugeordnet [Xia08, Koi77]. Da es sich bei diesen Phononen um eine kristallspezifische Eigenschaft handelt, die die Wechselwirkung mit den Zn- bzw. O-Untergittern beschreibt [Che06], ist diese Beobachtung ein weiterer Hinweis darauf, dass Co^{2+} -Ionen erfolgreich in das Wurtzitgitter von ZnO eingebaut wurden und tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind [Koi77]. Wie in Abbildung 4.12(b) anhand einer Probe mit 1 % Co zu sehen ist, verschmelzen die scharfen Linien des Co^{2+} -Übergangs mit zunehmender Temperatur zu einem breiten Übergang, dessen spektrale Lage jedoch konstant bleibt. Im

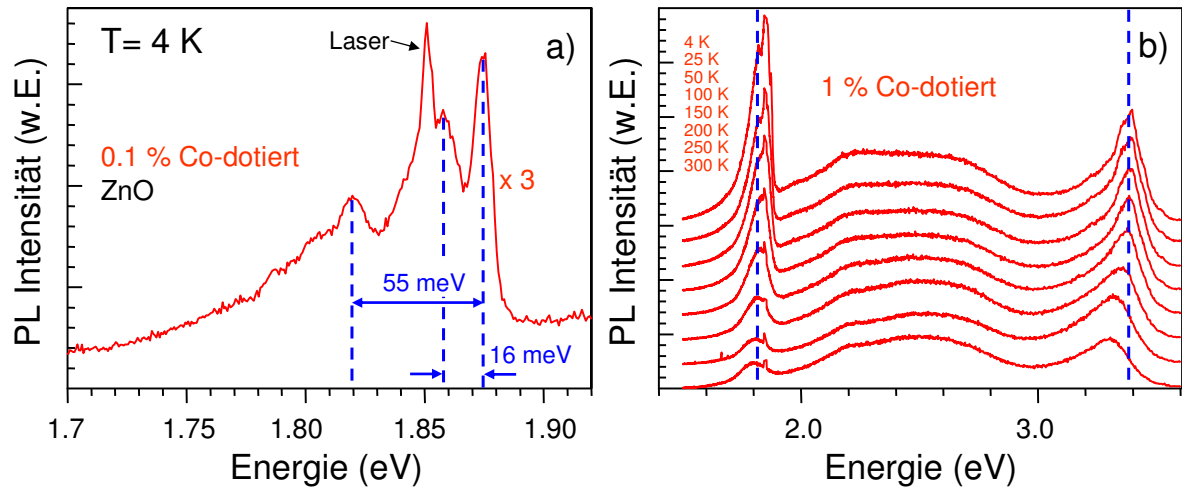


Abbildung 4.12.: a) Tieftemperaturspektrum des internen Co^{2+} -Übergangs. b) Temperaturabhängigkeit des Photolumineszenzspektrums Co-dotierter ZnO-Nanopartikel. Der spektral schmale Übergang bei etwa 1,85 eV resultiert aus der zweiten Ordnung des Beugungsgitters und kann dem Streulicht des Lasers zugeordnet werden. Zur besseren Übersicht sind die Spektren in (b) vertikal gegeneinander verschoben.

Gegensatz dazu zeigt die spektral breite, bandkanten nahe PL bei ca. 3,37 eV mit zunehmender Temperatur eine Energieverschiebung zu kleineren Energien, welche die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke des ZnO widerspiegelt.

5. Polaronbildung in kolloidalen Mn-dotierten CdSe-Nanopartikeln

In Kapitel 1 wurde bereits gezeigt, dass es in verdünnt magnetischen Halbleitern (DMS) aufgrund der *sp-d*-Austauschwechselwirkung zu einer Ausrichtung der Mn^{2+} -Spins im Austauschfeld des Exzitons kommen kann. Das so entstandene exzitonische magnetische Polaron (EMP) tritt aufgrund der räumlichen Lokalisierung der Exzitonen verstärkt in niederdimensionalen Halbleitern auf. Eine Voraussetzung für die Beobachtung von EMP ist jedoch, dass die Polaronbildungszeit (typischerweise $50 \text{ ps} < \tau < 250 \text{ ps}$) wesentlich kürzer ist, als die Lebensdauer der Exzitonen [Seu02b].

Ist beispielsweise die Bandlücke in niederdimensionalen CdSe-Strukturen ($E_g \approx 1,74 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur in CdSe-Volumenmaterial) aufgrund eines starken quantenmechanischen Einschlusses (Confinement) größer, als die Energie des internen Übergangs der Mn^{2+} -Ionen ($\approx 2,1 \text{ eV}$), so kommt es zu einem sehr schnellen Energietransfer ($\tau \approx 20 \text{ ps}$) der Ladungsträger aus dem Leitungsband in die angeregten Zustände der Mn^{2+} -Ionen [Bea08b]. Aus diesen Zuständen können die Ladungsträger strahlend rekombinieren, wobei ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ mit etwa $2,2 \text{ eV}$ der energetisch niedrigste und dominierende Übergang ist (siehe Kapitel 1.3) [Fur88a]. Die exzitonische PL hingegen, in der die Information über das EMP enthalten ist, wird dadurch ausgelöscht. Die Bandlücke in Nanopartikeln lässt sich aber durch eine Verringerung des quantenmechanischen Einschlusspotenzials so einstellen, dass sie unterhalb des niedrigsten angeregten Mn^{2+} -Zustands liegt [Bea08b]. Das führt zu einer signifikanten Erhöhung der Exzitonenlebensdauer [Seu02b].

Die Forschung an magnetischen Polaronen begann bereits vor über 40 Jahren in Volumenhalbleitern [Kas68]. Da theoretisch erwartet wird, dass die Polaronbildung bei einer räumlichen Lokalisierung der Exzitonen erhöht ist, wurden danach viele Untersuchungen an semimagnetischen Quantenfilmen durchgeführt (siehe z. B. [Fie98, Oka99, Die95]). Weil jedoch in Quantenfilmen eine freie Bewegung der Ladungsträger in lateraler Richtung möglich ist, versprechen Quantenpunkte aufgrund des dreidimensionalen Einschlusses eine höhere Exzitonenlebensdauer und eine höhere EMP-Bindungsenergie [Seu02b, Bha97]. Epitaktisch gewachsene CdSe-Quantenpunkte sind wiederum typischerweise in eine Matrix aus ZnSe eingebettet und somit Verspannungen unterworfen. Darüber hinaus besitzen sie eine hohe Anisotropie und die Energiebarrieren in lateraler Richtung sind klein. Die Ladungsträger sind zudem weniger stark lokalisiert, da es aufgrund der Linsenform der Quantenpunkte zu einer relativ starken Ausdehnung der Wellenfunktion in lateraler Richtung kommt. Aus Kapitel 1.3.3 ist jedoch bekannt, dass gerade kleine Lokalisierungsvolumina zu hohen Austauschfeldern führen und erst hohe Austauschfelder können den Halbleiter vollständig magnetisieren [Kav99]. So konnten Hofmann et al. zeigen, dass in frei stehenden Halbleiter-Nanopartikeln Austauschfelder von bis zu 1000 T zu erwarten sind [Hof00]. Während in selbstorganisierten Quantenpunkten EMPs bisher nur in Temperaturbereichen von $T \leq 30$ K beobachtet wurden [Seu02a], wäre somit die Beobachtung von EMP bei weitaus höheren Temperaturen zu erwarten.

Die Dotierung frei stehender Halbleiter-Nanopartikel stellte jedoch lange Zeit eine Herausforderung dar und erst seit einigen Jahren ist es möglich, quasi-nulldimensionale DMS aus einer kolloidalen Lösung herzustellen [Nor08, Erw05]. Im Gegensatz zu ihrem epitaktischen Pendant ermöglichen diese frei stehenden Quantenpunkte (typischerweise Nanopartikel genannt) aufgrund ihrer kugelförmigen, nulldimensionalen Geometrie noch höhere quantenmechanische Einschlusspotenziale [Bea08b]. Wegen der daraus resultierenden erhöhten Elektron-Loch-Wechselwirkung sind somit weitaus höhere Exzitonenlebensdauern und Austauschfelder zu erwarten [Efr00, Efr01].

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der optischen Messungen an EMPs in Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikeln vorgestellt, die am Lehrstuhl für Chemie der Universität von Washington in Seattle (AG Gamelin) hergestellt wurden. Im ersten Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die zeitintegrierten PL-Messungen gegeben, die ebenfalls von der AG Gamelin durchgeführt wurden. Danach folgt eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Polarondynamik, die mit Hilfe der zeitaufgelösten

PL-Spektroskopie durchgeführt wurden. Aufgrund extrem langer Exzitonenlebensdauern in den Nanopartikeln ist es möglich, die Polaronbildung in Abwesenheit störender Rekombinationsmechanismen zu beobachten. Die hohen internen Austauschfelder der Exzitonen ermöglichen darüber hinaus die Beobachtung der Polaronbildung bis hin zu Raumtemperatur. Um einen Einfluss der spektralen Diffusion in den Messungen auszuschließen [Fie98] und um den Effekt der inhomogenen Verbreiterung klein zu halten, werden zum Ende dieses Kapitels erste Experimente bei quasi-resonanter Anregung gezeigt.

5.1. Die stationäre Untersuchung der Polaronbildung

Die zeitintegrierten PL-Spektren der 4,5 % Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikel sind in Abbildung 5.1(a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Ausgehend von 8 K kommt es mit zunehmender Temperatur zu einer starken Blauverschiebung der PL-Energie bis hin zur Raumtemperatur. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist im völligen Widerspruch zur Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, die üblicherweise in CdSe-Quantenpunkten oder anderen Halbleitern beobachtet wird (vgl. 3.2) [Lip06]. Im Vergleich zum atypischen Verhalten der dotierten Probe zeigt die PL der undotierten CdSe-Nanopartikel mit steigender Temperatur die erwartete Rotverschiebung nach Varshni (Abb. 5.1(b)).

Im Anhang A.3 werden die optischen Absorptionsspektren der dotierten CdSe-Nanopartikel für verschiedene Temperaturen gezeigt. Extrahiert man aus diesen Spektren für jede Temperatur die spektrale Lage des exzitonenischen Absorptionsmaximum und trägt diese als Funktion der Temperatur auf, ergibt sich der in Abbildung 5.2(a) gezeigte Verlauf. Das Absorptionsmaximum folgt dem Modell nach Varshni und die Parameter $\alpha = 3,03 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ und $\beta = 120 \text{ K}$ sind in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für CdSe [Mad99]. Werden jedoch zusätzlich die spektralen Positionen der Maxima der exzitonenischen PL-Spektren über der Temperatur aufgetragen, so ist eine große temperaturabhängige Energieverschiebung ($\Delta E \approx 225 \text{ meV}$) zwischen den Maxima der optischen Absorptions- und PL-Spektren (Stokesverschiebung) zu erkennen. Dieses ungewöhnliche Verhalten für die PL der dotierten CdSe-Nanopartikel kann durch die Lokalisierung der Exzitonen in Anwesenheit der Mn^{2+} -Ionen erklärt werden. Der Ef-

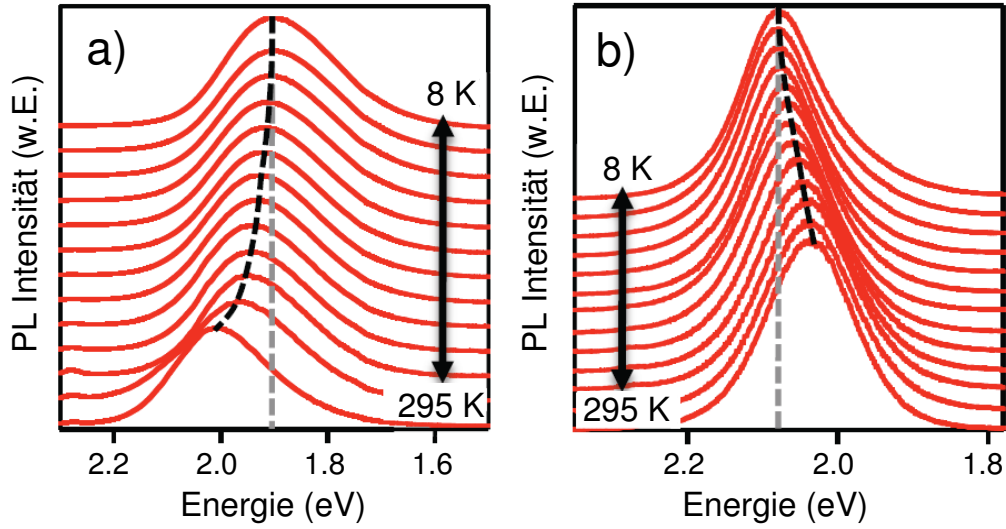


Abbildung 5.1.: Zeitintegrierte PL-Spektren der dotierten ($d = 4,3$ nm, 4,5 % Mn^{2+}) CdSe-Nanopartikel (a) und der undotierten ($d = 4,0$ nm) CdSe-Nanopartikel (b) unter Dauerstrichanregung bei 8, 30, 50, 70, 100, 120, 150, 170, 200, 225, 250, 275 und 295 K [Bea09]. Zur besseren Übersicht sind die Spektren in a) und b) vertikal gegeneinander verschoben.

fekt ist stark temperaturabhängig und wurde bereits in selbstorganisierten CdMnTe/-CdMgTe- und CdSe/ZnMnSe-Quantenpunkten beobachtet, wo es aufgrund teilweiser Mn^{2+} -Spinausrichtung im effektiven Austauschfeld eines Exzitons zur Bildung eines EMP kam [Mak00, Seu02b]. Jedoch konnten hier exzitonische magnetische Polaronen nur bei Temperaturen von $T \leq 30$ K beobachtet werden. Das höchste in diesen Messungen erzielte effektive Austauschfeld betrug dabei etwa 3,5 T.

Trägt man die temperaturabhängige Stokesverschiebung über der inversen Temperatur auf, so erhält man den in Abbildung 5.2(b) dargestellten Verlauf. Für hohe Temperaturen ist die Stokesverschiebung umgekehrt proportional von der Temperatur abhängig, während es unterhalb von 30-40 K zu einer Sättigung von ΔE kommt. Dieses Verhalten ist analog zur Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Paramagneten [Kit73]. Jedoch wurde zuvor in DMS selbst bei Tieftemperatur nie eine magnetische Sättigung ohne die Verwendung hoher externer Magnetfelder beobachtet. In Analogie zu Untersuchungen in der Literatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Stokesverschiebung

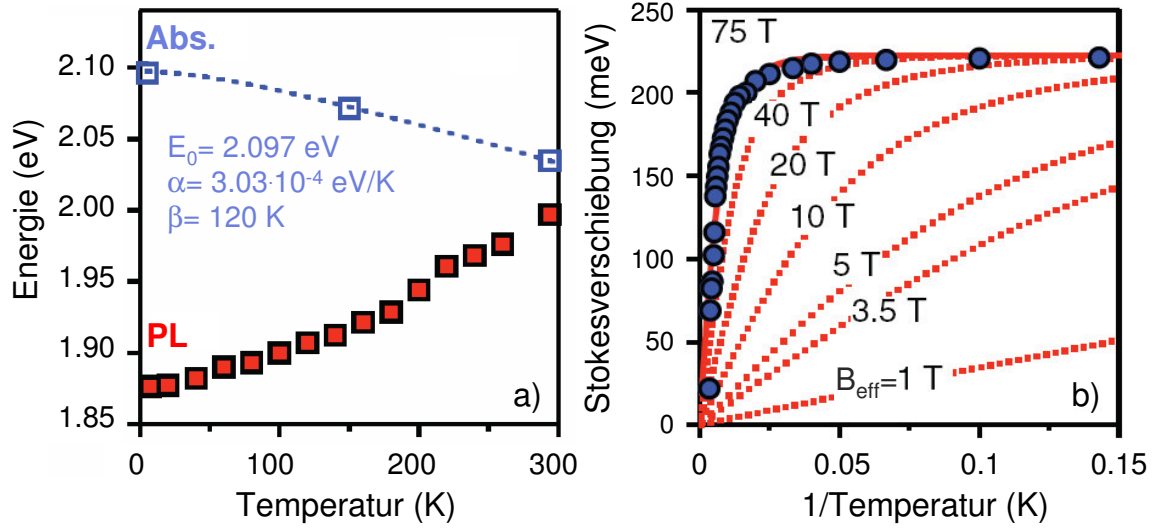


Abbildung 5.2.: a) Absorptions- und PL-Maxima der dotierten ($d = 5\text{nm}$, 4,2 % Mn^{2+}) CdSe-Nanopartikel in Abhängigkeit der Temperatur. b) Kurvenanpassung für die Stokesverschiebung der dotierten CdSe-Nanopartikel ($d = 5\text{nm}$, 4,2 % Mn^{2+} mit einer $S = \frac{5}{2}$ -Brillouinfunktion [Bea09].

unter Annahme des Gesamtspins der Mn^{2+} -Ionen ($S = \frac{5}{2}$) durch die richtungsunabhängige Brillouinfunktion aus Kapitel 1.3.3 angepasst [Seu02b, Mak00]:

$$\Delta E = C \left\{ \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} v \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} v \right) \right\} \quad (5.1)$$

mit

$$v = \frac{S g_{Mn} \mu_B B_{eff}}{k_B T_{eff}} \quad (5.2)$$

Durch eine Anpassung der Daten mit Gleichung 5.1 lässt sich das resultierende effektive Austauschfeld (B_{eff}) abschätzen, welches innerhalb der Nanopartikel auf die Mn^{2+} -Ionen wirkt. Wie in Abbildung 5.2(b) zu erkennen ist, bestimmt B_{eff} dabei die Krümmung der Kurve, nicht ihre Höhe. Unter Verwendung der gesamten Energieverschiebung von $\Delta E \approx 225 \text{ meV}$ wird die beste Anpassung für $B_{eff} = 75 \text{ T}$ erhalten. Dieser Wert ist über eine Größenordnung höher, als der höchste bisher in Quantenpunkten beobachtete Wert von $B_{MP} = 3,5 \text{ T}$ [Mak00]. Zur Veranschaulichung zeigen die gestrichelten Linien die zu erwartenden Verläufe bei verschiedenen Werten von B_{eff} . Es fällt sofort der große Unterschied zwischen den Verläufen für $B_{eff} = 75 \text{ T}$ und $B_{eff} = 3,5 \text{ T}$ auf. Wie sich im folgenden Kapitel noch zeigen wird, ist B_{eff} hier zunächst ein rein experimenteller Wert,

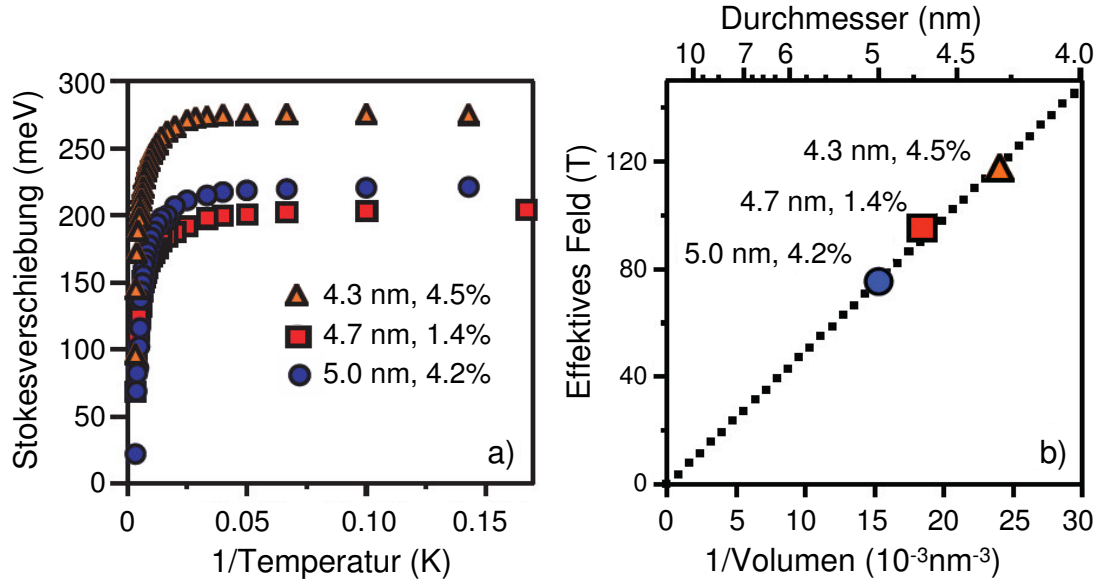


Abbildung 5.3.: a) Stokesverschiebung der PL als Funktion der Temperatur für drei Mn^{2+} -dotierte Proben mit unterschiedlichem Durchmesser und Mn-Gehalt. b) Das aus der Anpassung der Stokesverschiebung resultierende effektive Magnetfeld als Funktion des inversen Volumens der Nanopartikel [Bea09].

der allerdings nicht exakt das Austauschfeld B_{MP} wiedergibt. Die vorangegangenen Untersuchungen wurden für drei verschiedene Proben durchgeführt, die sich jeweils in Größe und Mn-Dotierung unterscheiden. Abbildung 5.3(a) zeigt dazu die Stokesverschiebungen für die Proben mit einem mittleren Kristalldurchmesser von 4,3 nm, 4,7 nm und 5 nm, und einem Mn^{2+} -Gehalt von 4,5 %, 1,4 %, beziehungsweise 4,2 %. Alle Proben zeigen das gleiche Sättigungsverhalten von ΔE unterhalb 50 K. Zudem ist bei allen Proben sogar bei Raumtemperatur noch eine klare Stokesverschiebung zu erkennen.

Trägt man das aus der Anpassung von ΔE resultierende effektive Magnetfeld (B_{eff}) über dem inversen Quantenpunktvolumen auf, so erhält man eine Gerade, die den Ursprung schneidet (siehe Abb. 5.3(b)). Die Größe der Nanopartikel hat also einen starken Einfluss auf den Wert von B_{eff} . So führt eine Reduzierung der Kristallgröße von 5 nm auf 4.3 nm zu einer Erhöhung von B_{eff} um nahezu 50 %. Der außergewöhnlich hohe Wert für B_{eff} im Vergleich zu epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten macht deutlich, dass es in den kolloidal hergestellten Nanopartikeln zu einem erhöhten quantenmechanischen Einschluss der Exzitonen kommt. Die spontane magnetische Sättigung durch das Austauschfeld eines Exzitons konnte zuvor nie beobachtet werden. In allen bisherigen

Untersuchungen zur Bildung exzitoner magnetischer Polaronen konnte B_{MP} nur eine teilweise Magnetisierung der Mn^{2+} -Spins induzieren [Mer95, Mak00, Seu02b, Bac01]. Es reichte jedoch nicht aus, um selbst bei Temperaturen im Bereich des flüssigen Heliums eine vollständige Ausrichtung der Mn^{2+} -Spins zu bewirken. Ein Vergleich von Abbildung 5.3 mit der Literatur zeigt, dass für $B_{eff} = 3,5$ T bei 5 K nur etwa 75 % der Sättigungsmagnetisierung erwartet werden [Seu02b]. Bei 50 K sind es sogar nur noch 10 %.

5.2. Die Polarondynamik

In der vorherigen Betrachtung stellt sich die Frage, ob die gesamte Stokesverschiebung magnetischen Ursprungs ist. So ist aus Kapitel 1 bekannt, dass alleine die Aufspaltung der exzitonen Feinstruktur in niederdimensionalen Halbleitern zu einer deutlichen Stokesverschiebung zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren führen kann [Efr00]. Mit Hilfe der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie erhält man ein detailliertes Bild über die Bildung der EMPs, da die Emission der Kristalle ab dem Zeitpunkt unmittelbar nach der Absorption des Laserpulses beobachtet werden kann und nicht, wie bei der zeitintegrierten PL-Spektroskopie, ein stationärer Endwert betrachtet wird [Bea09].

In Abbildung 5.4 sind die Konturplots der zeitaufgelösten PL der Mn^{2+} -dotierten und der undotierten CdSe-Nanopartikel bei Tieftemperatur dargestellt. Die Plots zeigen das Intensitätsprofil als Funktion der Wellenlänge und der Zeit, wie es üblicherweise bei der Messung mit einer Streak-Kamera erhalten wird. Während für die undotierten CdSe-Nanopartikel nur eine sehr kleine spektrale Verschiebung über der Zeit zu beobachten ist (Abb. 5.4(b)), weist die Mn^{2+} -dotierte Probe eine starke Rotverschiebung des PL-Maximums innerhalb der ersten 2 ns nach dem Laserpuls auf. Die transiente Energiewerschiebung wird daher einem magnetischen Ursprung und somit der Bildung eines EMP zugeschrieben.

Abbildung 5.4(a) zeigt, dass das gesamte PL-Band innerhalb der ersten 1,8 ns eine gleichmäßige Verschiebung um ca. 100 meV zu kleineren Energien erfährt. Vergleicht man diesen Wert mit der Polaronbildungsenergie in selbstorganisierten CdSe/ZnMnSe Quantenpunkten, so ist er im Fall der hier untersuchten Nanopartikel um fast eine Größenordnung

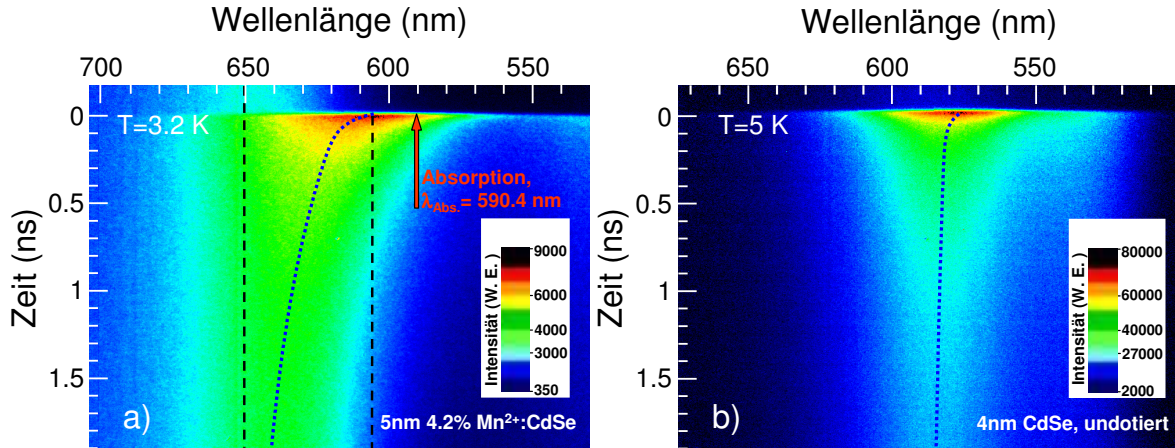


Abbildung 5.4.: Konturplots der zeitaufgelösten PL für (a) die dotierten ($d = 5 \text{ nm}$, $4,2 \text{ \% Mn}^{2+}$) und (b) die undotierten ($d = 4 \text{ nm}$) CdSe-Nanopartikel bei Tieftemperatur. Der vertikale Pfeil in (a) gibt die Lage des Absorptionsmaximums nach Abbildung 5.2 an.

höher. Ein weiterer interessanter Unterschied zu den selbstorganisierten Quantenpunkten ergibt sich aus der PL-Lebensdauer. In den kolloidal hergestellten CdSe-Nanopartikeln beträgt diese ca. 100 ns [Bea08a], während die bei selbstorganisierten CdSe/ZnMnSe Quantenpunkten beobachtete PL-Lebensdauer mit etwa 580 ps um mehr als zwei Größenordnungen kürzer ist [Seu02b]. Der enorme Unterschied zwischen den Lebensdauern liegt unter Anderem in der exzitonen Feinstruktur der kolloidalen Nanopartikel begründet. In kolloidalen Nanopartikeln und insbesondere in Wurtzit-CdSe-Nanopartikeln führt die hohe Formanisotropie und eine erhöhte Elektron-Loch-Wechselwirkung in den Nanopartikeln zu einer größeren Aufspaltung der hellen und dunklen Exzitonzustände [Efr00, Cro03]. Bei tiefen Temperaturen ist in diesem System die Spin-Relaxation zwischen dem hellen und dunklen Exzitonzustand schneller, als die Lebensdauer der hellen Exzitonen. Die PL-Lebensdauer wird daher, je nach Temperatur, durch die Lebensdauer dunkler Exzitonzustände dominiert, die typischerweise im Bereich einiger 10 ns bis hin zu einigen μs liegt [dMD06, Lab03, Cro03]. Aufgrund dieser langen PL-Lebensdauer kann in den hier untersuchten Nanopartikeln die EMP-Bildung auf einer ungewöhnlich langen Zeitskala untersucht werden.

Wertet man die spektrale Lage der zeitaufgelösten PL bei Tieftemperatur aus und trägt die Verschiebung der PL-Energie über der Zeit auf, so erhält man das in Abbildung 5.5 dargestellte Verhalten für die undotierten und die Mn^{2+} -dotierten Nanopartikel.

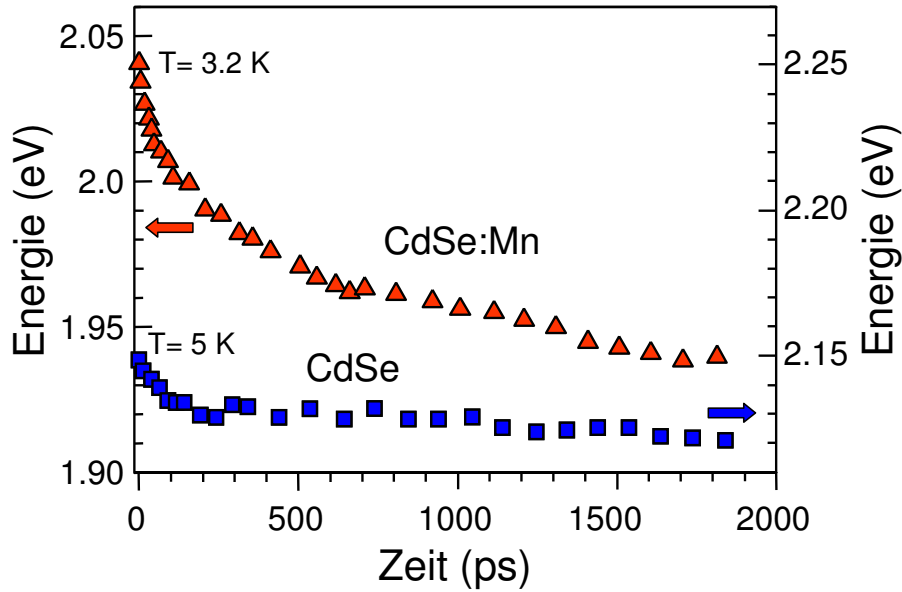


Abbildung 5.5.: Transiente PL-Energieverschiebung der undotierten und Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikel bei Tieftemperatur.

Während die undotierte Probe nur eine leichte Absenkung der Energie aufweist, zeigt die Mn^{2+} -dotierte Probe eine starke transiente Rotverschiebung über der Zeit. Es fällt auf, dass sich die PL-Energie bei $t = 0$ ns um mehr als 50 meV vom exzitonischen Absorptionsmaximum bei 2,097 eV (siehe Abb. 5.2 und 5.4) unterscheidet. Eine ähnliche Stokesverschiebung wurde auch für die undotierten Nanopartikel beobachtet und ist somit nicht magnetischen Ursprungs. Diese schnelle Energieverschiebung mit Zeitkonstanten von $\tau < 5$ ps liegt unterhalb des Auflösungsvermögens der Streak-Kamera. Ähnliche Stokesverschiebungen ($\approx 25 - 95$ meV) wurden bereits in anderen undotierten CdSe-Nanopartikeln beobachtet und der Relaxation über Zustände in der exzitonischen Feinstruktur der Nanopartikel oder der Kopplung der Exzitonen an akustische Phononen zugeschrieben [Efr00, Lip07]. Nach Kapitel 1.2.3 führt die Aufspaltung zwischen dem absorbierenden optisch aktiven (hellen) Exzitonenzuständen und dem optisch verbotenen (dunklen) Grundzustand zu einer Stokesverschiebung zwischen den exzitonischen Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren [Efr00]. Die Größe der Stokesverschiebung hängt dabei im besonderen Maße von der Nanopartikelgröße ab. Aufgrund der relativ großen Partikeldurchmesser der hier untersuchten Probe ($d_P = 4\text{-}5$ nm) kann dieser Effekt jedoch nicht der alleinige Grund für die beobachtete Stokesverschiebung sein. Daher muss ein Einfluss akustischer Phononen zur Absorption und Emission in Erwägung

gezogen werden, welcher zu einer weiteren Vergrößerung der Stokesverschiebung führt [Lip07].

Efros et al. diskutierten den Einfluss der Anregung auf die Stokesverschiebung in Halbleiter-Nanopartikeln [Efr96]. Es zeigte sich in ihren Untersuchungen, dass auch der Umstand, ob die Nanopartikel resonant (nahe der Bandkante) oder nicht-resonant (weit oberhalb der Bandkante) angeregt werden, einen großen Einfluss auf die Größe der Stokesverschiebung hat. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist wieder in der exzitonischen Feinstruktur der CdSe-Nanopartikel zu finden. In kleinen Nanopartikeln sind die zwei höchsten, optisch aktiven Zustände zugleich die Zustände mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit. Bei nicht-resonanter Anregung erfolgt die Absorption somit in diese höchsten Zustände, von wo aus die Ladungsträger thermisch in die unteren Zustände relaxieren können und schließlich rekombinieren.

Ein weiterer Grund für den Unterschied der Stokesverschiebung stellt die Größenverteilung der Nanopartikel dar. Bei optischer Anregung weit oberhalb der Bandlücke ist die Anregungswahrscheinlichkeit der Nanopartikel proportional zur Anzahl der beteiligten Zustände und somit auch zum Kristallvolumen ($\propto (\frac{d_p}{2})^3$) [Efr96]. Große Nanopartikel innerhalb eines Ensembles absorbieren daher ultraviolettes Licht im stärkeren Maße, als kleine Nanopartikel [Lip07]. Die PL des Nanopartikel-Ensembles wird also durch die großen Kristalle dominiert, deren PL im Vergleich zu kleineren Kristallen rotverschoben ist. Die Position des ersten Maximums der Absorption folgt jedoch üblicherweise der Größenverteilung ($\propto \frac{d_p}{2}$) der Nanopartikel und es kommt zu einer Verschiebung zwischen den Absorptions- und dem Emissionsmaxima. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Laser} = 400$ nm verwendet, was einer Energie von $E_{Laser} \approx 3,1$ eV entspricht. Da das exzitonische Absorptionsmaximum der Mn^{2+} -dotierten Nanopartikel für $T = 3,2$ K bei etwa 2,1 eV liegt, ist die Anregung nicht-resonant.

In Abbildung 5.5 ist zu erkennen, dass sich die transiente Energieverschiebung der Mn^{2+} -dotierten Nanopartikel aus zwei dominanten Relaxationsprozessen zusammensetzt. Während der ersten 200-300 ps ist eine starke Relaxation von etwa 55 meV zu erkennen. Die Zeitskala ist dabei den typischen Polaronbildungszeiten ähnlich ($\tau_{MP} \approx 50-250$ ps) die in der Literatur zu finden sind [Aws87, Oka99, Seu02b, Die95]. Diese transiente Energieverschiebung trägt in etwa zur Hälfte zu der gesamten Stokesverschiebung in den Mn^{2+} -dotierten Nanopartikeln bei und wird der Bildung eines exzitonischen magneti-

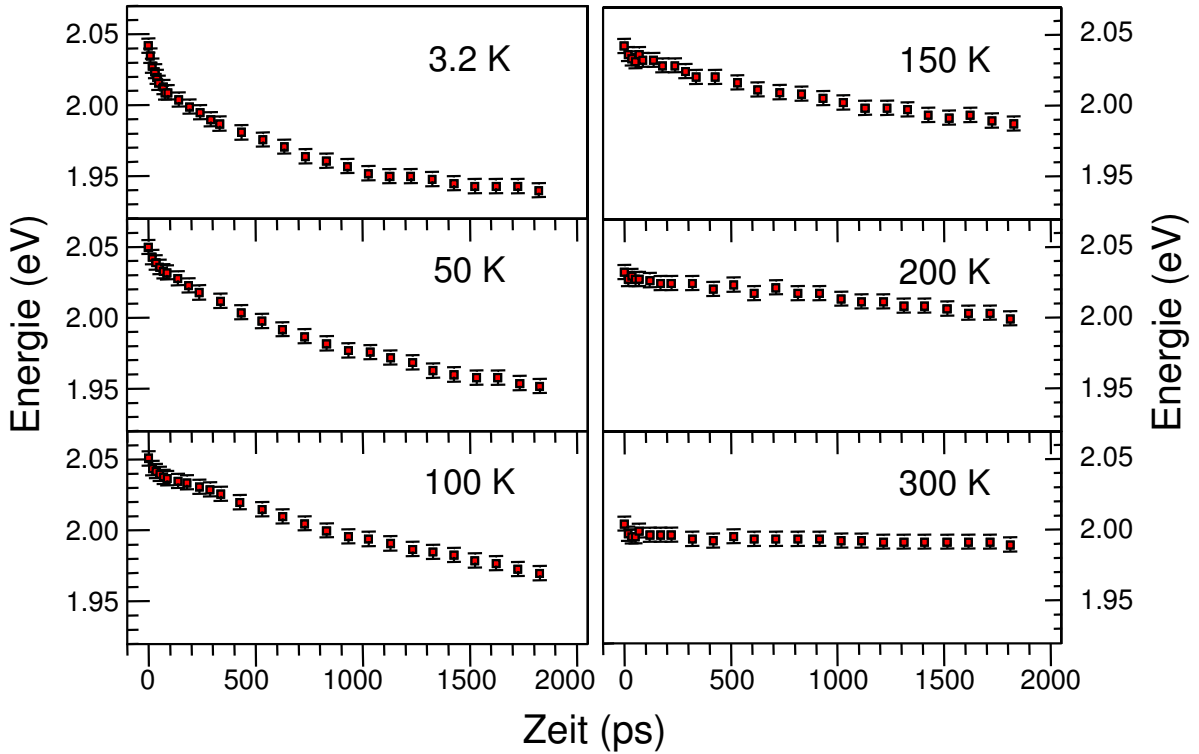


Abbildung 5.6.: Die zeitabhängigen PL-Energiemaxima der Mn²⁺-dotierten CdSe-Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen.

schen Polarons zugeschrieben. In [Abbildung 5.5](#) ist aber auch noch ein weiterer Relaxationsmechanismus zu erkennen, der eine längere Zeitkonstante besitzt. Die Ursache dieser langsamen Relaxation wird im Anschluss an diesen Abschnitt diskutiert.

Wie bereits bekannt, spielt die Temperatur bei der Bildung exzitoner magnetischer Polaronen eine wichtige Rolle. So hat es sich bei EMPs bisher um ein reines Tieftemperaturphänomen gehandelt, das nur unterhalb von 30 K beobachtet wurde. Um das Temperaturverhalten der Stokesverschiebung (ΔE) zu untersuchen, wurde die Proben-temperatur in einem Bereich von $3,2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ variiert. Aus den Messungen der zeitaufgelösten PL wurde anschließend für verschiedene Zeiten und bei verschiedenen Temperaturen die spektrale energetische Position der PL-Kurven ermittelt, indem die Spektren mit einer Gaußfunktion angepasst wurden. Eine Übersicht von Konturplots der undotierten und der Mn²⁺-dotierten CdSe-Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen ist im [Anhang A.2](#) gezeigt. In [Abbildung 5.6](#) sind die zeitabhängigen PL-Energien für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Bis zu Temperaturen von ca. 150 K bleibt

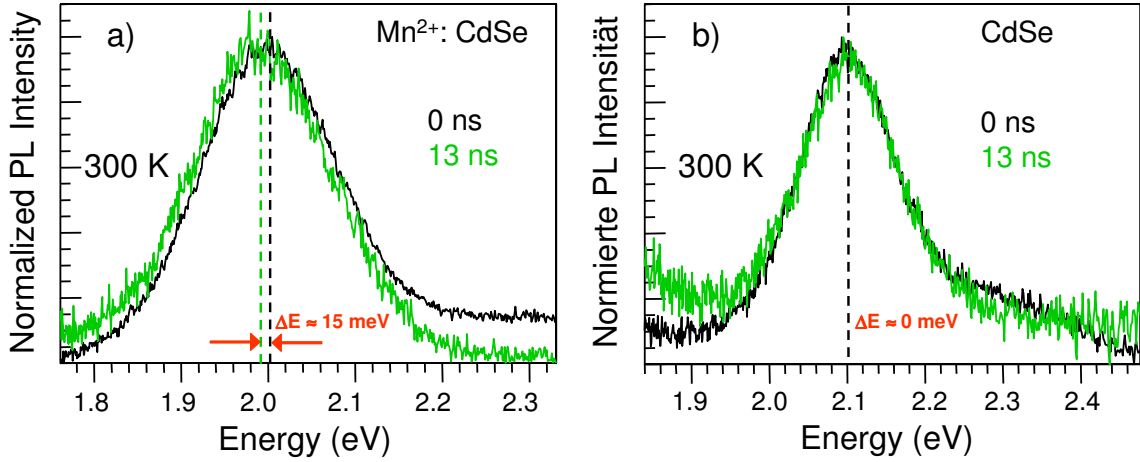


Abbildung 5.7.: Normierte Raumtemperatur-PL-Spektren der Mn^{2+} -dotierten (a) und undotierten CdSe-Nanopartikel (b) bei $t = 0$ ns und $t = 13$ ns nach dem Laserpuls [Bea09].

die PL-Energie bei $t = 0$ ns konstant, während sie bei $t = 1,8$ ns mit steigender Temperatur zunimmt. Ausgehend von 3,2 K, wo im Zeitintervall von $t = 0$ ns bis $t = 1,8$ ns eine transiente Energieverschiebung von etwa 100 meV gemessen wurde, kommt es daher mit zunehmender Temperatur zu einer Verringerung dieser Energieverschiebung. Sogar bei 100 K sind jedoch noch ca. 80 % der anfänglichen Verschiebung zu beobachten und weiterhin ist ein klarer multiexponentieller Verlauf zu erkennen. Während die undotierten CdSe-Nanopartikel nur eine geringe transiente PL-Energieverschiebung aufweisen, ist hier zu sehen, dass selbst bei Raumtemperatur noch ein deutliches Anzeichen für eine transiente Energieabsenkung der Exzitonen von ca. 10 meV zu beobachten ist. Die möglichen bei der Anpassung der Daten aufgetretenen Abweichungen sind in Abbildung 5.6 in Form von Fehlerbalken dargestellt.

Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch die normierten PL-Spektren der Mn^{2+} -dotierten (a) und der undotierten CdSe-Nanopartikel (b) bei Raumtemperatur zu den Zeiten $t = 0$ ns und $t \approx 13$ ns. Während die Spektren der undotierten Proben nahezu deckungsgleich sind, weisen die Spektren der Mn^{2+} -dotierten Probe selbst bei 300 K noch eine klare Energieverschiebung von $\Delta E \approx 15$ meV auf. Die jeweiligen Spektren bei $t \approx 13$ ns wurden aus dem oberen Teil der Konturplots (Abb. 5.4), also zum Zeitpunkt vor dem Eintreffen eines nachfolgenden Laserpulses extrahiert, was aufgrund der Repetitionsrate des Titan:Saphir-Lasers (76 MHz) nach etwa 13 ns der Fall ist. Der Temperaturverlauf der PL-Maxima der Mn^{2+} -dotierten Probe bei $t = 0$ ns und $t = 13$ ns ist in Abbildung

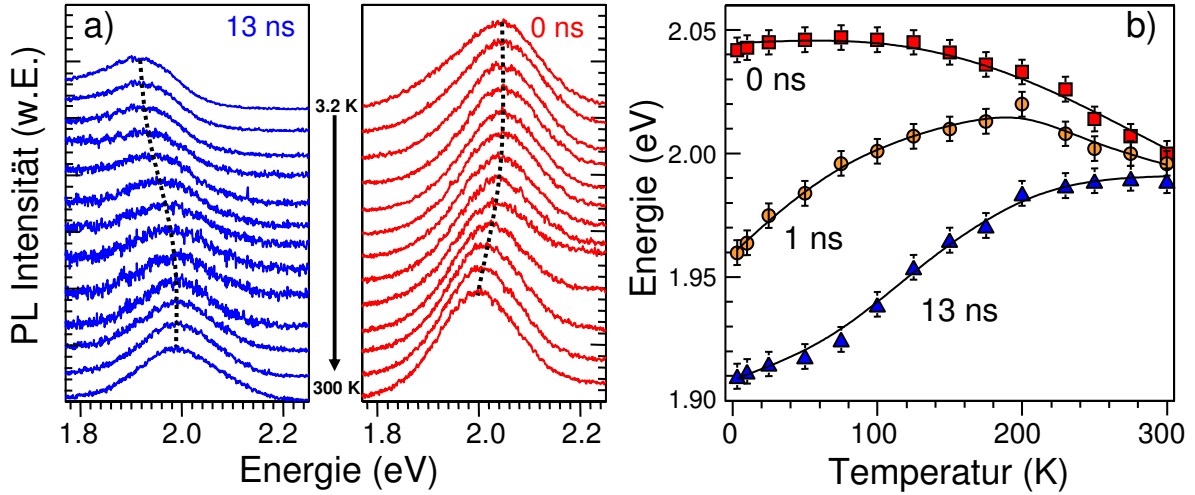


Abbildung 5.8.: a) Temperaturabhängigkeit der PL-Spektren bei 0 ns, 1 ns und 13 ns. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. b) Die PL-Energien der Spektren nach 0 ns, 1 ns und 13 ns in Abhängigkeit der Temperatur.

5.8(a) dargestellt. Im Fall von $t = 0$ ns verschiebt sich die PL-Energie mit zunehmender Temperatur deutlich zu kleineren Energien. Dieses Verhalten spiegelt die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke wider. Analog zu den zeitintegrierten Spektren lässt sich jedoch für $t = 13$ ns deutlich eine Blauverschiebung der PL-Energie mit zunehmender Temperatur erkennen. Dieses Verhalten, welches über den gesamten untersuchten Temperaturbereich und nur für die dotierten Nanopartikel zu beobachten ist, wird auf die Polaronbildung und ihre Temperaturabhängigkeit zurückgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Polaronbildung resultiert daraus, dass die Ausrichtung der Mn^{2+} -Spins bei höheren Temperaturen unterdrückt wird [Seu02b]. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.8(b) die temperaturabhängigen PL-Energien für die Zeiten $t = 0$ ns, $t = 1$ ns und $t = 13$ ns nach dem Laserpuls dargestellt. Mit zunehmender Temperatur konvergieren die Energien zunehmend, weisen aber selbst bei Raumtemperatur noch einen klaren Unterschied auf. Wie bereits bei der Beschreibung von Abbildung 5.5 angedeutet, trägt die schnelle Relaxation auf den ersten mehreren Hundert ps zu einem Großteil zur gesamten Stokesverschiebung bei. Trägt man exemplarisch die Energieverschiebung zwischen $t = 0$ ns und $t = 1$ ns über der inversen Temperatur auf (vgl. Abb. 5.9), ergibt sich ein brillouinartiger Verlauf, der der Stokesverschiebung aus den zeitintegrierten Messungen sehr ähnlich ist (siehe Abb. 5.2). Die theoretisch zu erwartende Temperaturabhängigkeit

der Polaronbildungsenergie lässt sich nun ebenfalls mit Hilfe von Gleichung 5.1 und bekannten Literaturdaten abschätzen. Der Vorfaktor C in Gleichung 5.1 bestimmt dabei die gesamte Energieverschiebung und enthält neben dem Gesamtspin (S) der Mn^{2+} -Ionen und der Mn-Konzentration (x_{eff}) ebenfalls die Austauschkonstanten für Löcher und Elektronen ($N_0(\alpha - \beta) \approx 1,5 \text{ eV}$) [Bea08b].

$$C = \frac{1}{2} x_{eff} N_0 (\alpha - \beta) S \quad (5.3)$$

In CdSe besitzen die Löcher um das Vier- bis Sechsfache höhere Austauschkonstanten ($N_0\beta$), als die Elektronen ($N_0\alpha$), so dass das EMP vornehmlich durch die Polarisierung der Mn^{2+} -Ionen im Austauschfeld der Löcher gebildet wird [Kav99]. Das durch die Ladungsträger hervorgerufene Austauschfeld lässt sich daher unter Vernachlässigung von ($N_0\alpha$) über das Betragsquadrat der Löcherwellenfunktion berechnen. [Kav99]:

$$B_{MP} \approx \frac{|N_0\beta|}{2\mu_B g_{Mn}} \cdot \frac{1}{N_0 V_{Ex}} \quad (5.4)$$

Die Berechnung des Lokalisationsvolumens der Exzitonen (V_{Ex}) im Nanopartikel erfolgt durch Lösung der Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem dreidimensionalen, sphärischen Potenzialtopf (Radius a) mit unendlich hohen Wänden. Wie in Anhang (A.4) gezeigt, resultiert für die Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von $d = 5 \text{ nm}$ ein Lokalisationsvolumen von $V_{ex} = 23,2 \text{ nm}^3$. Mit $N_0\beta = -1,3 \text{ eV}$ für CdSe [Fur88b] resultiert aus Gleichung 5.4 ein effektives Austauschfeld von $B_{MP} = 13,5 \text{ T}$. Im Vergleich zu allen bisherigen Untersuchungen magnetischer Polaronen ist dieser Wert immer noch bemerkenswert hoch. Der Unterschied zu $B_{eff} = 75 \text{ T}$ aus Kapitel 5.1 liegt darin begründet, dass hier nur die Energieverschiebung mit magnetischem Ursprung bei der Berechnung von B_{MP} berücksichtigt wird. Aus Gleichung 5.1 lässt sich nun der Verlauf der Polaronbildungsenergie über der Temperatur berechnen. Zuvor kann jedoch noch der Vorfaktor C unter Vernachlässigung der Austauschwechselwirkung zwischen Leitungsbandelektronen und den Mn^{2+} -Spins vereinfacht werden und es resultiert im Sättigungsfall eine Polaronbildungsenergie von $E_{MP} \approx 68 \text{ meV}$.

Die nach Gleichung 5.1 und 5.3 zu erwartende Temperaturabhängigkeit der Polaronbildungsenergie, ist unter Vernachlässigung von $N_0\alpha$ als durchgezogene Linie in Abbildung 5.9(a) gezeigt. Der Verlauf stimmt prinzipiell mit dem experimentellen Werten überein,

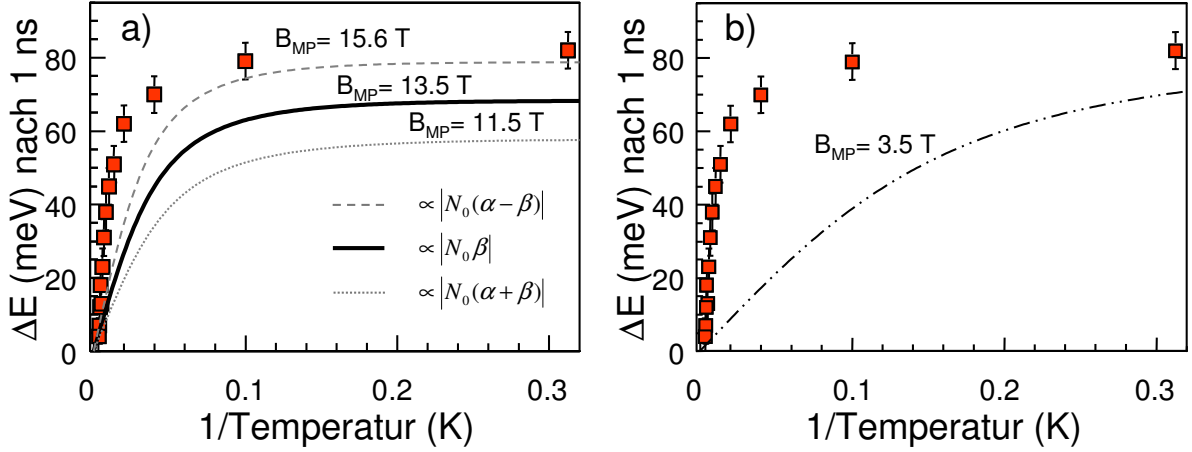


Abbildung 5.9.: a) Energieverschiebung (ΔE) der Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikel zwischen $t = 0$ ns und $t = 1$ ns nach dem Laserpuls in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Die Linien zeigen den nach Gleichung 5.1 zu erwartenden Verlauf unter Berücksichtigung und Vernachlässigung der Austauschkonstanten für die Elektronen, sowie für den Fall der Emission dunkler Exzitonen. b) Verlauf der temperaturabhängigen Polaronbildungsenergie für $B_{MP} = 3,5$ T.

was ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung der schnellen Relaxation zur Bildung eines exzitonischen magnetischen Polarons ist. Die Abweichung zwischen beiden Verläufen zeigt aber auch, dass ein einfaches isotropes Polaronbildungsmodell nicht ausreicht, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Gerade bei hohen Temperaturen ist die gemessene Stokesverschiebung größer, als erwartet. Ein Grund dafür liegt in der Tatsache, dass die Magnetisierung der Nanopartikel nach 1 ns noch nicht abgeschlossen ist. Es kommt daher zu einer Überlagerung der Stokesverschiebung mit dem Beitrag der langsamen Relaxation bei $t = 1$ ns (siehe Abb. 5.5). Dieser Beitrag wird in den Gleichungen 5.1 und 5.3 nicht berücksichtigt und führt daher zu einer Abweichung. Abbildung 5.9(a) zeigt zusätzlich den zu erwartenden Verlauf der Polaronbildungsenergie, wenn auch $N_0\alpha$ berücksichtigt und somit die Austauschkonstante ($N_0(\alpha - \beta) \approx 1,5$ eV) maximal wird. Wird außerdem von einer Emission dunkler Exzitonen ausgegangen, so sind die Spins der Elektronen und Löcher parallel zueinander orientiert und der Wert der Austauschkonstanten wird minimal ($N_0(\alpha + \beta) \approx 1,1$ eV). Der Verlauf dieser beiden Kurven gibt ebenfalls den prinzipiellen Verlauf der gemessenen Daten in mehr oder weniger guter Übereinstimmung wieder und auch hier sind die erhaltenen effektiven Austauschfelder bemerkenswert hoch. Die Abweichung der drei Kurven in Abbildung 5.9(a) untereinander zeigt jedoch einen weiteren Punkt auf, der bei der Dis-

kussion der Temperaturabhängigkeit der Polaronbildungsenergie berücksichtigt werden muss. So spielt die Art der Emission, d.h. die Tatsache ob die PL durch helle oder dunkle Exzitonen dominiert wird eine wichtige Rolle.

Betrachtet man sich die drei Kurven in Abbildung 5.9 genauer, so wird eine Besonderheit deutlich. Sind der Elektronen- und Loch-Spin des Exzitons antiparallel zueinander ausgerichtet (helles Exziton), so wird die Austauschkonstante ($N_0(\alpha - \beta) \approx 1,5$ eV) maximal. Für diesen Fall ergibt sich in Abbildung 5.9 die beste Übereinstimmung von Gleichung 5.1 mit den Messdaten. Nach Kapitel 1.2.3 ist jedoch zu erwarten, dass der Grundzustand in der exzitonischen Feinstruktur der Nanopartikel durch ein dunkles Exziton gebildet wird. Diese Beobachtung könnte ein Zeichen dafür sein, dass in den hier untersuchten, Mn^{2+} -dotierten Nanopartikeln der Grundzustand wider Erwarten durch ein helles Exziton gebildet wird. Hier könnte eine genaue Analyse der PL-Lebensdauern Aufschluss geben. Da dunkle Exzitonen nach Kapitel 1.2.3 aber relativ lange Zerfallszeiten besitzen und der hier verwendete Versuchsaufbau zur Messung sehr kurzer Prozesse ausgelegt ist, ist es ohne Weiteres nicht möglich, die jeweiligen Zerfallszeiten quantitativ zu ermitteln.

Abbildung 5.9(b) zeigt zusätzlich den Verlauf der Polaronbildungsenergie für ein effektives Feld von 3,5 T, welches der größte Wert ist, der bisher bei dieser Art von Messung in selbstorganisierten Quantenpunkten erzielt wurde [Seu02b]. Die Abbildung zeigt deutlich, dass keinerlei Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und dem theoretisch für dieses Feld zu erwartenden Verlauf zu erkennen ist. Am deutlichsten wird dies daran, dass in dem untersuchten Temperaturbereich kein Sättigungsverhalten bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist. Aus Kapitel 1 ist bekannt, dass bei DMS mit hohem Mn-Gehalt die antiferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Mn^{2+} -Spins berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grunde wurden in Gleichung 1.14 und 1.15 die empirischen Anpassungsparameter $S_{eff} < S$, $x_{eff} < x$ und $T_{eff} > T$ eingeführt. Auf eine Berücksichtigung dieser Parameter wurde jedoch an dieser Stelle verzichtet. Dies geschah unter der Annahme, dass es aufgrund des hier erhaltenen ungewöhnlich hohen Austauschfeldes zum Aufbrechen der antiferromagnetischen Kopplung benachbarter Mn^{2+} -Spins kommt und $S_{eff} = S$ bzw. $T_{eff} = T$ angenommen werden können. Kavokin et al. untersuchten unterschiedlich stark Mn-dotiertes $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Volumenmaterial [Kav99]. Für eine Mn-Konzentration von 38 % berechneten sie ein effektives Austauschfeld von 7,4 T. Aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen den

Mn²⁺-Spins in dieser hoch dotierten Probe erhielten sie jedoch nur ein effektives Spinmoment von $S_{eff} = 0,28$ und damit eine geringere Polaronbildungsenergie.

Daraus wird die Besonderheit der hier vorliegenden Nanopartikel deutlich. Aufgrund des Aufbrechens der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Mn-Spins wirkt hier das gesamte Spinmoment von $S_{eff} = \frac{5}{2}$. Selbst bei Raumtemperatur ist daher noch eine Polaronbildungsenergie messbar. Die gesamte Energieverschiebung, die aus Abbildung 5.9 bei 300 K ermittelt wurde, beträgt 15 meV. Dieser Wert enthält jedoch auch den Anteil der Relaxation mit einer langen Zeitkonstante. Unter Berücksichtigung der effektiven Austauschfelder aus Abbildung 5.9 in Gleichung 5.1 ergibt sich theoretisch eine Polaronbildungsenergie von etwa 4-6 meV bei $T = 300$ K. Die Restmagnetisierung bei Raumtemperatur beträgt damit noch ca. 5-7 % der Magnetisierung bei 3,2 K.

5.2.1. Der Ursprung der langsamen Relaxation

Der Verlauf der transienten Energieverschiebung über einer Zeitskala von $t = 2$ ns bei $T = 3,2$ K ist in Abbildung 5.10 nochmals dargestellt. Zusätzlich zu den Datenpunkten des transienten Signals ist die PL-Energie zum Zeitpunkt von $t \approx 13$ ns aufgetragen. Darüber hinaus ist die PL-Energie aus den zeitintegrierten PL-Messungen berücksichtigt, welche als stationärer Endwert für Zeiten von $t \rightarrow \infty$ angenommen werden kann. Die durchgezogene Linie zeigt eine dreifach exponentielle Anpassung mit Zeitkonstanten von $\tau_1 = 10$ ps, $\tau_2 = 570$ ps und $\tau_3 = 20$ ns. Der Ursprung der Relaxation mit $\tau_1 = 10$ ps ist nicht abschließend geklärt. Sie unterscheidet sich jedoch von der Relaxation in den undotierten Nanopartikeln (vgl. Abb. 5.5) und wird daher ebenfalls der Polaronbildung zugeschrieben. Somit setzt sich die transiente Energieverschiebung maßgeblich aus den zwei Komponenten τ_{MP} und τ_{slow} zusammen, wobei τ_{MP} die Polaronbildung repräsentiert. Die langsame Relaxation über mehrere 10 meV mit einer Zeitkonstante von $\tau_{slow} = 20$ ns ist als gestrichelte Linie dargestellt. Eine ähnliche Relaxation wurde bereits in anderen verdünnt magnetischen Halbleitern beobachtet und beispielsweise der Lokalisierung von Exzitonen zugeschrieben [Oka99]. Die Ursache dieser Relaxation steht in jedem Fall in enger Verbindung mit der Bildung eines Polarons, da sie für undotierte CdSe-Nanopartikel nicht zu beobachten ist und eine brillouinartige Sättigung (vgl. Abb. 5.8) bei tiefen Temperaturen aufweist. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte die gleichgerichtete Reorientierung des exzitonischen magnetischen Polarons innerhalb einer

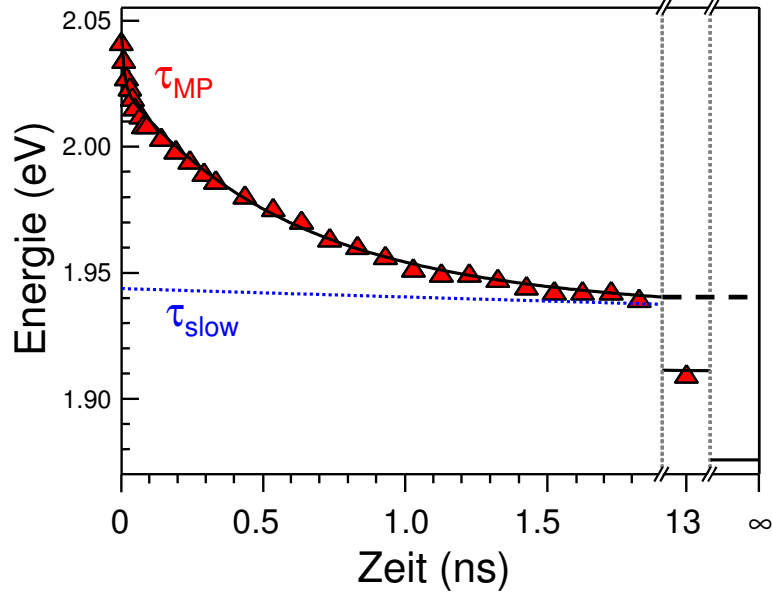


Abbildung 5.10.: Transiente PL-Energieverschiebung der Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikel bei 3.2 K. Die rote Linie zeigt eine dreifach-exponentielle Anpassung mit $\tau_1 = 10$ ps, $\tau_2 = 570$ ps und $\tau_3 = 20$ ns. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der langsamen Relaxation. Die PL-Energie nach einer Zeit ($t \gg 13$ ns) entspricht dem stationären Wert aus den zeitintegrierten PL-Messungen und ist daher mit dem Symbol ∞ gekennzeichnet.

Potenzialenergieoberfläche sein, die aufgrund der Anisotropie der effektiven Löchermasse in der hexagonalen Wurtzitstruktur verzerrt ist [Bea09]. Diese Anisotropie hat ihren Ursprung höchstwahrscheinlich in der Asymmetrie des hexagonalen Kristallfeldes des Wurtzit-CdSe aber auch die Formanisotropie der Nanopartikel liefert einen möglichen Beitrag.

Eine ähnliche Anisotropie wurde in digitalen $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Quantenfilmstrukturen beobachtet und bereits für unverspanntes $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ theoretisch vorausgesagt [Fie98, Lin96]. Fiederling et al. untersuchten digitale Quantenfilmstrukturen aus $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, die in [120]- beziehungsweise [100]-Orientierung gewachsen wurden [Fie98]. Sie konnten zeigen, dass die Polaronenergie in der in [120]-Richtung orientierten Probe um 10-40 % höher war, als in der in [100]-Richtung orientierten Probe. Den Grund für dieses Verhalten führten sie auf die Anisotropie der effektiven Löchermasse zurück, die zu einer größeren effektiven Masse der Löcher und somit zu einer stärkeren Lokalisierung der Exzitonen in [120]-Richtung führt. So ist schon in Tabelle 1.1 gezeigt, dass die effektive Löchermasse in CdSe parallel zur Wachstumsrichtung mehr als doppelt so groß ist, wie

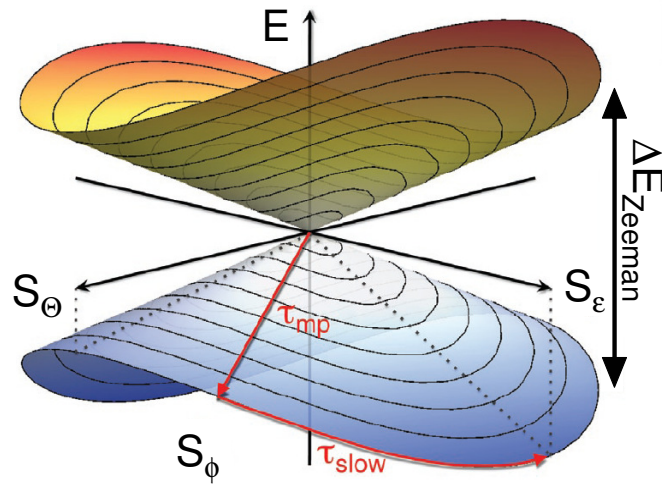


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung des Effekts der Anisotropie auf die Potenzialenergieoberfläche im angeregten Zustand. Die orangefarbenen und blauen Oberflächen stellen die oberen und unteren Komponenten der Zeeman-Aufspaltung dar. θ und ϵ sind die zwei Vorzugsrichtungen der Magnetisierung, während ϕ eine willkürliche Anfangsorientierung der Magnetisierung ist [Bea09].

senkrecht dazu. Vergleicht man zudem die Zeitkonstante der Relaxation aus Abbildung 5.10 mit der Literatur, so ist eine Analogie zu $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Epitaxieschichten zu erkennen, in denen es zur Reorientierung ($\tau \approx 2$ ns) exzitoner magnetischer Polaronen in einem externen Magnetfeld kam [Mer95]. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Werte für die Austauschkonstanten $N_0\alpha$ und $N_0\beta$ von der Bandstruktur des Halbleiters abhängen [Fur88a]. Somit ist auch ein Einfluss der effektiven Masse auf die Austauschkonstanten denkbar, der wiederum zu einer Vergrößerung von $N_0\beta$ führen kann.

Abbildung 5.11 beschreibt schematisch den Einfluss der Anisotropie auf die exzitonen Zustände im Halbleiter, die aufgrund des Zeeman-Effektes aufgespalten sind. Die Zustände bilden jeweils Potenzialenergieoberflächen, wobei die obere und untere Zeeman-Komponente in orange bzw. blau dargestellt sind. Dieses Modell beschreibt schematisch die Energie des Systems in Abhängigkeit von den zwei Magnetisierungsorientierungen ϵ und θ . Das System gewinnt zunächst Energie aufgrund der Polaronbildung (τ_{MP}) entlang einer willkürlichen Anfangsorientierung ϕ . Durch eine Umorientierung der Magnetisierung in Richtung ϵ ist es jedoch möglich, die Energie weiter zu minimieren, so dass es zu einer langsamen Relaxation (τ_{slow}) in Richtung ϵ kommt. Dieses anisotrope Modell

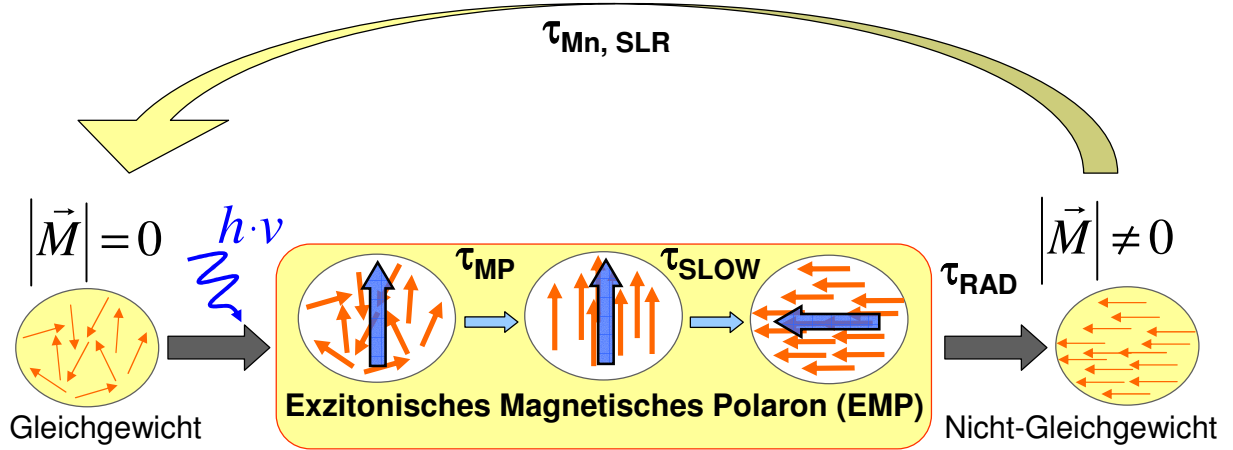


Abbildung 5.12.: Schematische Zusammenfassung der konkurrierenden Dynamiken bei der Bildung des magnetischen Polarons [Bea09].

beschreibt sowohl die schnelle Relaxation aufgrund der Polaronbildung, als auch die Tatsache, dass die absolute Polaronbildungsenergie mit $E_{MP} \approx 140$ meV höher ist, als der nach Gleichung 5.1 theoretisch zu erwartende Wert (siehe Abb. 5.9). Die Zeitkonstante τ_{slow} ist langsamer, als die typischen Exzitonenlebensdauern in selbstorganisierten magnetisch dotierten CdSe-Quantenpunkten [Seu02b]. Das lässt vermuten, dass die Relaxationsmechanismen exzitonicer magnetischer Polaronen in selbstorganisierten Systemen durch die schnelle Rekombination der Exzitonen limitiert sind. Aufgrund der außergewöhnlich hohen Lebensdauern (100 ns bei 10 K) in den hier untersuchten Proben kann jedoch die Polaronbildung ohne den Einfluss störender Rekombinationsmechanismen auf einer langen Zeitskala und in einem großen Temperaturbereich beobachtet und analysiert werden. Abbildung 5.12 fasst die hier vorliegenden Dynamiken schematisch zusammen und veranschaulicht den „Wettstreit“ unter den beiden konkurrierenden Mechanismen der spontanen Magnetisierung und der Rekombination von Exzitonen. Beginnend im thermischen Gleichgewicht, in dem die Gesamtmagnetisierung im zeitlichen Mittel gegen Null geht ($|\vec{M}| = 0$), kommt es nach Absorption eines Laserpulses mit der Energie $E_{Laser} = h \cdot \nu$ (ν : Frequenz) zur Bildung eines Exzitons mit anschließender Polaronbildung (mit τ_{MP}). Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die Orientierung des EMP von Nanopartikel zu Nanopartikel unterscheidet, da die Orientierung der Mn^{2+} -Spins zum Zeitpunkt der optischen Anregung willkürlich ist und zudem keine polarisierte Anregung verwendet wurde. Daher ist keine effektive, äußere Magnetisierung des gesamten Nanopartikelensembles zu erwarten. Aufgrund der Anisotropie der effektiven Löchermasse in

der Wurtzitstruktur des CdSe richtet sich anschließend der gesamte Spin-Komplex in Richtung ϵ aus und gewinnt somit an Energie. Dieser Mechanismus steht in Konkurrenz mit der Exzitonenlebensdauer (τ_{em}). Nach der Rekombination des Exzitons bleibt die spontane Magnetisierung der Mn^{2+} -Spins noch eine gewisse Zeit erhalten ($|\vec{M}| \neq 0$), bevor sie aufgrund der Wechselwirkung mit dem Gitter ($\tau_{Mn,SLR}$ ¹) ihren Ursprungswert ($|\vec{M}| = 0$) annimmt.

5.2.2. Der Einfluss der Spin-Anreicherung

Aus Abbildung 5.12 wird ein Problem deutlich: Kommt es zur optischen Anregung des Systems, bevor die Magnetisierung in den Grundzustand thermalisiert, so besteht die Möglichkeit der Spin-Anreicherung in den Nanopartikeln. Dieser Effekt würde die Beobachtung der dynamischen Polaronbildung stören oder gar verhindern. Die typische Spin-Gitter-Relaxationszeit ($\tau_{Mn,SLR}$) liegt bei der vorliegenden Mangankonzentration im Bereich von $\tau_{Mn,SLR} \approx 0,1 \mu s$ [Die95]. Nun lässt sich abschätzen, wie lange es dauert, bevor nach der optischen Anregung in einem Nanopartikel ein weiteres Mal ein Exziton erzeugt wird.

Dazu wird zunächst berechnet, wie viele Photonen pro Puls auf einen Nanopartikel mit einem Durchmesser von 5 nm (entspricht einem Absorptionsquerschnitt von $A = \pi \cdot (\frac{d_p}{2})^2 = 20 \text{ nm}^2$) treffen. Der Laser besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ (entspricht einer Photonenenergie von $E_{Photon} = 3,1 \text{ eV}$), eine Pulsbreite von $\tau_{Puls} \approx 3 \text{ ps}$ und eine Repetitionsrate von $f_{rep} = 76 \text{ MHz}$. Da die mittlere Laserleistung $P_{Laser} = 2 \text{ mW}$ beträgt, wird innerhalb von einer Sekunde eine mittlere Energie von $\bar{W} = 2 \text{ mJ}$ abgegeben. Für die Energie (W_{Puls}) und die Anzahl der Photonen in einem Puls (n_{Photon}) folgt somit:

$$W_{Puls} = \frac{\bar{W}}{f_{rep}} \Rightarrow n_{photon} = \frac{W_{Puls}}{E_{Photon}} = 5,3 \cdot 10^7 \frac{Photonen}{Puls} \quad (5.5)$$

¹SLR: englisch für Spin Lattice Relaxation

Der Laserstrahldurchmesser im Fokus betrug $d_{Exc} = 2$ mm. Daraus folgt für die auf einen Nanopartikel treffende Anzahl von Photonen in einem Puls:

$$n_{eff} = \frac{n_{Photon}}{\pi(\frac{d_{Exc}}{2})^2} \cdot \pi(\frac{d_P}{2})^2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \quad (5.6)$$

Es wird also durchschnittlich nach ca. 3000 Pulsen in einem Nanopartikel ein neues Exziton erzeugt. Dies geschieht jedoch unter der Annahme, dass der Laser vollständig von dem Nanopartikel absorbiert wird. Aus Gleichung 2.1 ist jedoch bekannt, dass elektromagnetische Strahlung der Intensität I_0 in einem Material der Dicke d nur zum Teil absorbiert wird:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5.7)$$

α ist dabei der Absorptionskoeffizient, dessen Wert in CdSe bei einer Photonenenergie von $E_{Photon} = 3,1$ eV ca. $\alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. In den hier untersuchten Nanopartikeln mit einem Durchmesser von $d_P = 5$ nm folgt daraus für die absorbierte Intensität I_{abs} :

$$I_{abs} \approx I_0(1 - e^{-\alpha d}) \approx I_0 \cdot 0,1 \quad (5.8)$$

Demnach werden nur etwa 10 % des auf den Nanopartikel treffenden Laserpulses absorbiert, was zur Folge hat, dass erst etwa alle 30000 Pulse ein neues Exziton in einem Nanopartikel erzeugt wird. Die Periodenlänge zwischen 2 Laserpulsen beträgt 13 ns, woraus sich schließlich eine Zeit von $t \geq 390 \mu\text{s}$ ergibt, bevor in einem Nanopartikel ein weiteres Exziton erzeugt wird. Da die Spin-Gitter-Relaxationszeit mit $\tau_{MnSLR} \approx 0,1 \mu\text{s}$ wesentlich kürzer ist, kann eine Anreicherung von Spins in den Nanopartikeln daher vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.4(a) fällt auf, dass bereits zu negativen Zeiten, bevor der Laserpuls eintrifft, ein Signal zu erkennen ist. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, dass die Mn^{2+} -dotierten Nanopartikel eine Zerfallszeit von etwa 100 ns bei $T = 10$ K und 30 ns bei $T = 300$ K besitzen. Mit der hier verwendeten Streak-Kamera (Zeitfenster von ca. 2 ns) ist es daher nicht möglich, eine Aussage über die zeitliche Änderung der PL-Intensität zu treffen, da diese für die Messung von Ereignissen im Bereich mehrerer Hundert ps ausgelegt ist und es somit zu einer Akkumulation der PL-Intensitäten kommt. Bei der Betrachtung der transienten Energieverschiebung zeigt sich jedoch, dass die PL-Signale

bei $t = 0$ ns und $t = 13$ ns spektral klar voneinander getrennt sind. Zudem ist nach 13 ns (also bevor der nächste Laserpuls kommt) bereits ein Großteil der Relaxation zu kleineren Energien abgeschlossen (siehe Abb. 5.10). Die gemessene PL-Energie wird daher nur zu einem geringen Anteil mit Signalen bei längeren Zeiten (< 13 ns) überlagert, was den Fehler klein hält.

5.3. Polaronbildung unter quasi-resonanter Anregung

Die zuvor erzielten Ergebnisse entstanden unter nicht-resonanter Anregung. Das heißt, dass die Energie des Lasers weitaus höher war, als die Bandlücke der untersuchten CdSe-Nanopartikel. Wie schon erwähnt, kann es aber unter dieser Anregungsbedingung aufgrund der Aufspaltung der exzitonischen Feinstruktur im nanokristallinen CdSe zu einer Vergrößerung der Stokesverschiebung zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren kommen. Dieser Effekt wurde in den zuvor gezeigten Untersuchungen bereits identifiziert und bei der Auswertung der Polaronbildungsenergie berücksichtigt. In epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten kann es zudem unter nicht-resonanter Anregung aufgrund der relativ starken Ausbreitung der Exzitonenwellenfunktion zu einer räumlichen Bewegung der Ladungsträger kommen [Mac94a, Fie98]. Aufgrund von phononenunterstützten Tunneleffekten führt diese Bewegung zu einer spektralen Diffusion der PL-Energie [Mac94b, Mac94c]. In Proben mit Ensembles von Nanopartikeln kann es im nicht-resonanten Fall aufgrund der Größenverteilung der Nanopartikel zu einer beträchtlichen Verbreiterung des PL-Spektrums kommen. Dies kann verhindert werden, indem das Nanopartikel-Ensemble resonant angeregt wird. Aus Kapitel 1.2.3 ist bekannt, dass die Bandlücke eines Halbleiter-Nanopartikels umgekehrt proportional von der Partikelgröße abhängt ($E_g \propto \frac{1}{d_p^2}$). Somit werden unter resonanter Anregung nur die größeren Nanopartikel zur PL beitragen.

Unter Zuhilfenahme eines optisch parametrischen Oszillators (OPO) wurden die hier untersuchten Nanopartikel auch unter resonanten Bedingungen angeregt. Die Wellenlänge wurde dabei so gewählt, dass die dotierten CdSe-Nanopartikel um die Energie zweier longitudinal optischer Phononen (54 meV) oberhalb ihrer Bandkante angeregt wurden. Abbildung 5.13 zeigt erste Ergebnisse unter quasi-resonanter Anregung bei $T = 5$ K. Im Konturplot der transienten PL ist deutlich zu erkennen, dass es zu einer starken Rotver-

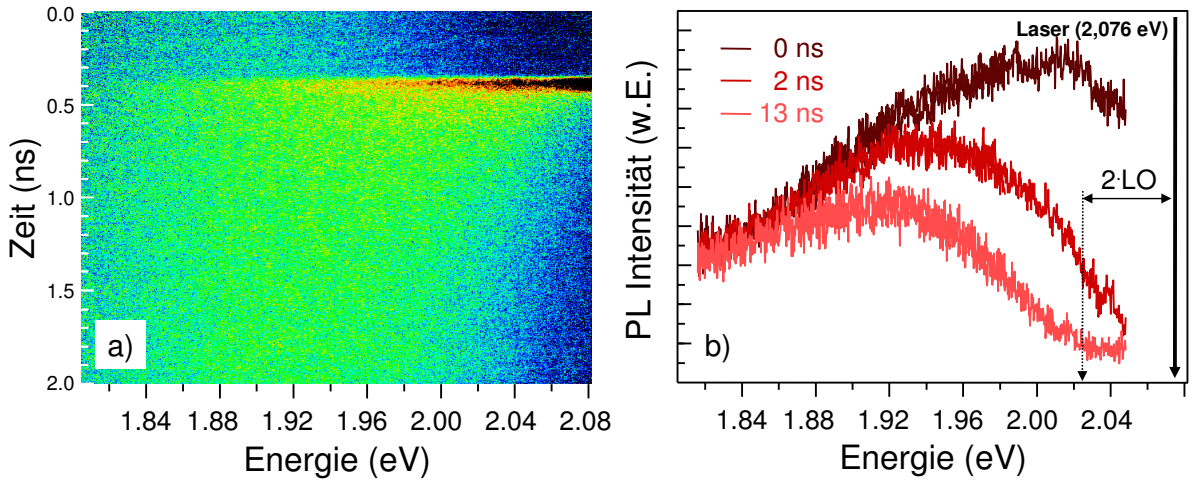


Abbildung 5.13.: a) Konturplot der transienten PL Mn²⁺-dotierter CdSe-Nanopartikel unter quasi-resonanter Anregung. b) PL-Spektren der Mn²⁺-dotierten CdSe-Nanopartikel 0 ns, 2 ns und 13 ns nach der selektiven Anregung mit einem Laserpuls.

schiebung des PL-Maximums innerhalb der ersten 2 ns nach dem Laserpuls kommt. In Abbildung 5.13(b) sind die Spektren der transienten PL bei drei verschiedenen Zeiten (0 ns, 2 ns und 13 ns) nach Eintreffen des Laserpulses dargestellt. Die PL unmittelbar nach Eintreffen des Laserpulses weist eine deutliche Separation vom Spektrum des Lasers auf. Des Weiteren zeigt sich eine starke Rotverschiebung der drei Spektren untereinander und die Energieverschiebung zwischen $t = 0$ ns und $t = 2$ ns beträgt ca. 70 meV. Im Vergleich zu den Messungen unter nicht-resonanten Bedingungen stellt dies eine Verringerung um ca. 30 % dar, welche darauf zurückzuführen ist, dass hier die PL kleinerer Nanopartikel mit größerer PL-Energie und auch größerer Polaronbildungsenergie nicht berücksichtigt wird.

Es sei zudem an dieser Stelle angemerkt, dass Messungen unter quasi-resonanten Bedingungen Spektren mit einer wesentlich geringeren Intensität liefern. Die Absorption nimmt oberhalb der Bandkante linear mit zunehmender Anregungsenergie zu und somit werden unter nicht-resonanter Anregung wesentlich mehr Ladungsträger im Leitungsband erzeugt. Das macht es schwierig, eine quantitative Auswertung der Energie und auch der Halbwertsbreite der PL durchzuführen. Die vorliegenden Messungen zeigen aber, dass auch unter diesen Bedingungen eine klare Signatur der Polaronbildung zu erkennen ist.

Zusammenfassung

Halbleiter-Nanopartikel haben in den letzten Jahren ein großes Forschungsinteresse auf sich gezogen. Aufgrund ihrer relativ einfachen Herstellung und den neuartigen, chemischen und physikalischen Eigenschaften eignen sie sich unter anderem für den Einsatz in optoelektronischen Emittern, Sensoren und transparenter Elektronik. Darüber hinaus verspricht die Dotierung mit magnetischen Übergangsmetallen, wie z.B. Co, Cr oder Mn die Herstellung verdünnt magnetischer Halbleiter (DMS) für spintronische Anwendungen bei Raumtemperatur. Magnetisch dotierte Halbleiter-Nanopartikel versprechen im Vergleich zu Volumenhalbleitern aufgrund der starken Lokalisierung der Ladungsträger eine stärkere Austauschwechselwirkung zwischen den Ladungsträgerspins und den Spins der magnetischen Dotieratome. Das wiederum hat zur Folge, dass magnetische Effekte in Halbleitern auch bei höheren Temperaturen zu erwarten sind. War bisher der ladungsträgerinduzierte Magnetismus in Halbleitern auf Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur begrenzt, so versprechen zudem theoretische Untersuchungen an magnetisch dotiertem ZnO aus dem Jahre 2000 Curietemperaturen oberhalb von 300 K. Vor diesem Hintergrund sollten in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften magnetisch dotierter und undotierter Nanopartikel auf Basis von II-VI-Halbleitern sowohl strukturell, als auch optisch untersucht werden. Im Vordergrund stand dabei die Untersuchung der Rekombinationsdynamik mit Hilfe der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie), die im Rahmen dieser Arbeit am Lehrstuhl „Werkstoffe der Elektrotechnik“ etabliert wurde.

Zu Beginn der Untersuchungen an undotierten ZnO-Nanopartikeln besaßen die mit der chemischen Gasphasensynthese (CVS) hergestellten Nanopartikel relativ schlechte PL-Eigenschaften. Nach dem Anlassen bei 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre kam es jedoch zu einer drastischen Erhöhung der PL-Emission, sowie zu einer Vergrößerung der Partikel auf 100-200 nm. Die Tieftemperaturspektren der angelassenen ZnO-

Nanopartikel offenbarten eine exzitonen Feinstruktur, die von Übergängen donator-gebundener Exzitonen (DX) dominiert wurde. Die sogenannte A-Linie, welche in ZnO sehr kontrovers diskutiert wird, konnte mit Hilfe zeitaufgelöster und temperaturabhängiger Messungen näher untersucht werden. Die Ursache dieses Übergangs wurde schließlich der Rekombination freier Elektronen in Akzeptorzustände aufgrund von Stapelfehlern zugeordnet. Das ebenfalls kontrovers diskutierte Raumtemperaturspektrum der ZnO-Nanopartikel konnte unter anderem der A-Linie und seiner LO-Phononen-Repliken als maßgebendem Rekombinationsmechanismus zugeschrieben werden.

Bei der Untersuchung magnetisch dotierter ZnO-Nanopartikel wurde gezeigt, dass es zum erfolgreichen Einbau von Cobalt in das Wurtzitgitter von ZnO kam. Hier konnte in temperaturabhängigen PL-Messungen der interne Übergang der Co^{2+} -Ionen identifiziert werden. Vor dem Anlassen unter Sauerstoffatmosphäre zeigte die strukturelle Analyse Cr-dotierter ZnO-Nanopartikel zunächst, dass es zu einem Einbau von Cr^{3+} in die Wurtzitstruktur des ZnO kam. Der Vorkantenpeak im XANES-Spektrum bei 5993 eV war ein deutliches Indiz dafür, dass Cr-Atome zumindest teilweise auf tetraedrischen Zn-Plätzen eingebaut waren. Auch die Kationen-Paarverteilungsfunktionen, die aus den EXAFS-Spektren berechnet wurde, zeigten in Übereinstimmung mit der Rietveldverfeinerung aus den XRD-Daten, dass Cr^{3+} teilweise auf Zn-Plätzen eingebaut war. Dieser Einbau machte sich bei der Messung der zeitintegrierten und zeitaufgelösten PL bemerkbar. Hier kam es mit zunehmender Cr-Dotierung zu einer Verringerung der Quanteneffizienz, die dem Einbau der Cr-Atome in das ZnO-Kristallgitter zugeschrieben wurde.

Nach dem Anlassen der Proben wurde eine Änderung der strukturellen Eigenschaften beobachtet. Der Vorkantenpeak im XANES-Spektrum war nach dem Anlassen verschwunden. Die Analyse der EXAFS- und XRD-Messungen kam schließlich zu dem Ergebnis, dass das Anlassen der Proben zu einer vollständigen Segregation des Chroms und zur Bildung einer ZnCr_2O_4 -Phase führte, in der Cr einen energetisch günstigeren Oktaederplatz einnimmt. Trotz oder gerade wegen der vollständigen Segregation von Chrom aus dem Wurtzitgitter des ZnO zeigte die mit 6 at. % Cr-dotierte Probe ein deutliches Hystereseverhalten mit einer Koerzitivfeldstärke von 80 Oe bei Raumtemperatur. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen konnte jedoch zunächst nur die ZnCr_2O_4 -Spinell-Phase identifiziert werden. Der beobachtete Ferromagnetismus wurde schließlich nicht abgesättigten Überschuss-Spins an der Oberfläche der segregierten ZnCr_2O_4 -Cluster zugeschrieben. Analog dazu lieferten magnetooptische Messungen bei

Magnetfeldern von bis zu 5 T keinen messbaren Nachweis einer sp-d-Austauschkopplung der Cr-Atome mit den Spins freier oder an Donatoren gebundener Exzitonen im ZnO. Das Ergebnis zeigt daher deutlich die Problematik, die bei der Beobachtung von Raumtemperatur-Ferromagnetismus in magnetisch dotiertem ZnO entsteht. Der durch die Messung der Magnetisierung beobachtete Ferromagnetismus kann verschiedenen Ursprungs sein. Erst eine Kombination geeigneter Analysemethoden liefert ein zuverlässiges Bild über den Einbau und die Wirkung magnetischer Dotierstoffe.

Neben den Untersuchungen an magnetisch dotierten ZnO-Nanopartikeln wurde in dieser Arbeit die Polarondynamik in kolloidalen Mn^{2+} -dotierten CdSe-Nanopartikeln untersucht. Aufgrund der erhöhten Lebensdauer der Exzitonen in den Nanopartikeln ist es möglich, die Bildung exzitonischer magnetischer Polaronen (EMP) auf einer langen Zeitskala zu beobachten. Da das Exziton durch Ausrichtung der Mn^{2+} -Spins seine Energie minimieren kann, macht sich die Bildung eines EMP unter anderem durch eine Stokesverschiebung zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren bemerkbar. Bei stationären PL-Messungen an den Mn^{2+} -dotierten Nanopartikeln konnte zunächst eine starke, temperaturabhängige Stokesverschiebung von etwa 230 meV bei $T = 5$ K beobachtet werden, die mit einer Brillouinfunktion angepasst wurde. Da die Brillouinfunktion die Magnetisierung eines Paramagneten in einem externen magnetischen Feld beschreibt, konnte aus der Anpassung ein effektives Magnetfeld von 75 T bestimmt werden. Dieser Wert ist über eine Größenordnung höher, als bisher bei der Polaronbildung erreichte Austauschfelder.

Die Messung der transienten PL der Nanopartikel in einem Temperaturbereich von $T = 3,7$ K bis $T = 300$ K lieferte ein detaillierteres Bild der Stokesverschiebung. Die zeitaufgelösten PL-Spektren zeigten bereits bei $t = 0$ ns nach Eintreffen des Laserpulses eine Stokesverschiebung gegenüber dem Absorptionsmaximum, welche der Relaxation über Zustände in der exzitonischen Feinstruktur zugeschrieben wurde und somit nicht magnetischen Ursprungs ist. Daneben konnte eine deutliche, zeitabhängige Rotverschiebung des PL-Signals von ca. 100 meV in den ersten 2 ns nach Anregung mit dem Laserpuls beobachtet werden. Es stellte sich heraus, dass sich die transiente Rotverschiebung aus einem langsamen und einem schnellen Relaxationsmechanismus zusammensetzt. Diese Beobachtung konnte erstmalig aufgrund der langen Lebensdauern in kolloidalen Nanopartikeln gemacht werden. Der Ursprung dieses Relaxationsmechanismus wurde auf die Polaronbildung ($\tau_{MP} \approx 50\text{-}250$ ps) und eine anschließende, langsame Reorientie-

rung ($\tau_{slow} \approx 2\text{-}20$ ns) des exzitonen magnetischen Polarons zurückgeführt, die der Anisotropie der effektiven Löchermasse in der CdSe-Wurtzitstruktur zugeschrieben wurde. Selbst bei Raumtemperatur war noch eine ausgeprägte transiente Rotverschiebung von ca. 15 meV zu erkennen und es konnte erstmalig die Bildung eines exzitonen magnetischen Polarons bei hohen Temperaturen bis zur Raumtemperatur beobachtet werden. Darüber hinaus stellte sich unterhalb von 30-40 K eine paramagnetische Sättigung ein. Bisher war dies nur durch die Verwendung starker, externer Magnetfelder bei Tieftemperatur möglich, da zunächst die antiferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Mn^{2+} -Spins aufgebrochen werden musste. Aufgrund der außergewöhnlich hohen Austauschfelder in den hier untersuchten Nanopartikeln konnte somit erstmalig die spontane magnetische Sättigung im Austauschfeld eines Exzitons beobachtet werden. Aufgrund des starken dreidimensionalen Einschlusses der Ladungsträger ist es in kolloidalen, magnetisch dotierten Nanopartikeln daher zum ersten Mal möglich, eine photoinduzierte Polarisation von Mn^{2+} -Spins in der Nähe der Raumtemperatur zu beobachten. Dies ist ein vielversprechender Schritt auf dem Weg zur Entwicklung neuartiger spinbasierter Bauelemente.

A. Anhang

A.1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und der umgekehrten Monte Carlo Methode

In den folgenden beiden Tabellen sind die strukturellen Informationen, die sich aus der Rietveldverfeinerung der XRD-Daten und der RMC-Analyse der EXAFS-Spektren ergeben, dargestellt.

		EXAFS						XRD / Rietveld			
		Synthetisiert			Angelassen			Synthetisiert		Angelassen	
Schale	Bereich [Å]	N	r [Å]	p_2 [10^{-3} Å^2]	N	r [Å]	p_2 [10^{-3} Å^2]	N	r [Å]	N	r [Å]
Zn-O ^a	1.6-2.2	3.5(8)	1.93(2)	5(3)	3.4(8)	1.90(3)	8(4)	4	1.978	4	1.976
Zn-O ^b										4	2.042
Zn-Zn ^a	2.7-3.7	11(2)	3.21(3)	17(7)	10(2)	3.14(3)	21(10)	12	3.231	12	3.230
Zn-Zn ^b										4	3.606
Zn-Cr ^a	2.7-3.7	0.8(2)	3.22(5)	46(10)							
Cr-Zn ^b	3.1-3.6				3.5(9)	3.40(4)	14(6)			6	3.452
Cr-O ^a	1.8-2.1	3.4(9)	1.98(2)	3(1)							
Cr-O ^b	1.8-2.1				6(1)	1.91(3)	15(8)			6	1.953
Cr-Cr ^a	2.8-3.6	2.4(5)	3.18(5)	44(8)							
Cr-Cr ^b	2.6-3.1				5(1)	2.92(2)	5(3)			6	2.944

a) ZnO Wurtzit-Konfiguration

b) ZnCr₂O₄-Konfiguration

Abbildung A.1.: Momentanalyse der Resultate der RMC-Analyse aus den EXAFS-Spektren für die synthetisierte und für die angelassene Cr-dotierte ZnO Probe im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Rietveldverfeinerung der XRD-Daten mit: Koordinationszahl N , Abstand korrespondierender Atome r , zweite Momente der partiellen Paarverteilungsfunktion p_2 [Sch09].

	Synthetisiert			Angelassen (1000 °C, 1h)			Literaturwerte		
Phase 1	ZnO / Wurtzit (P 63 m c) (100 wt%)			98 wt% ZnO / Wurtzit (P 63 m c)			ZnO / Wurtzit (P 63 m c)		
a [Å]	3.2504(2)			3.24991(6)			3.249858(6)		
c [Å]	5.212(3)			5.2062(2)			5.206619(2)		
V [Å ³]	47.69(4)			47.62			47.622830(9)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zn (Cr)	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0
O	1/3	2/3	0.374(5)	1/3	2/3	0.3809(4)	1/3	2/3	0.3825(14)
X	1.09(8)			0					
Y, d[Å]	0.52(3), 108(6)			0.048(2), 1160(50)					
Phase 2				2 wt% ZnCr ₂ O ₄ Spinell (F d 3 m)			ZnCr ₂ O ₄ Spinell (F d 3 m)		
a [Å]				8.3295(5)			8.3271(2)		
V [Å ³]				577.90(6)			577.41(4)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zn_{tet}	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
Cr_{oct}	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
O	0.260(3)	0.260(3)	0.260(3)	0.260(3)	0.260(3)	0.260(3)	0.2614(2)	0.2614(2)	0.2614(2)
X	0								
Y, d[Å]	0.18(8), 300(100)								

Abbildung A.2.: Ergebnisse der Rietveld Verfeinerung der XRD-Diffraktogramme für die synthetisierte Cr-dotierte Probe und die angelassene Probe mit: Gitterkonstanten a, c, γ , Volumen der Einheitszelle V , Gebrochene Koordinaten x, y, z , Verbreiterungsfaktor für Mikrodehnung X , Größenverbreiterungsparameter Y , Säulenlänge d [Abr69][O'N94]

A.2. Konturplots der temperaturabhängigen PL dotierter und undotierter CdSe-Nanopartikel

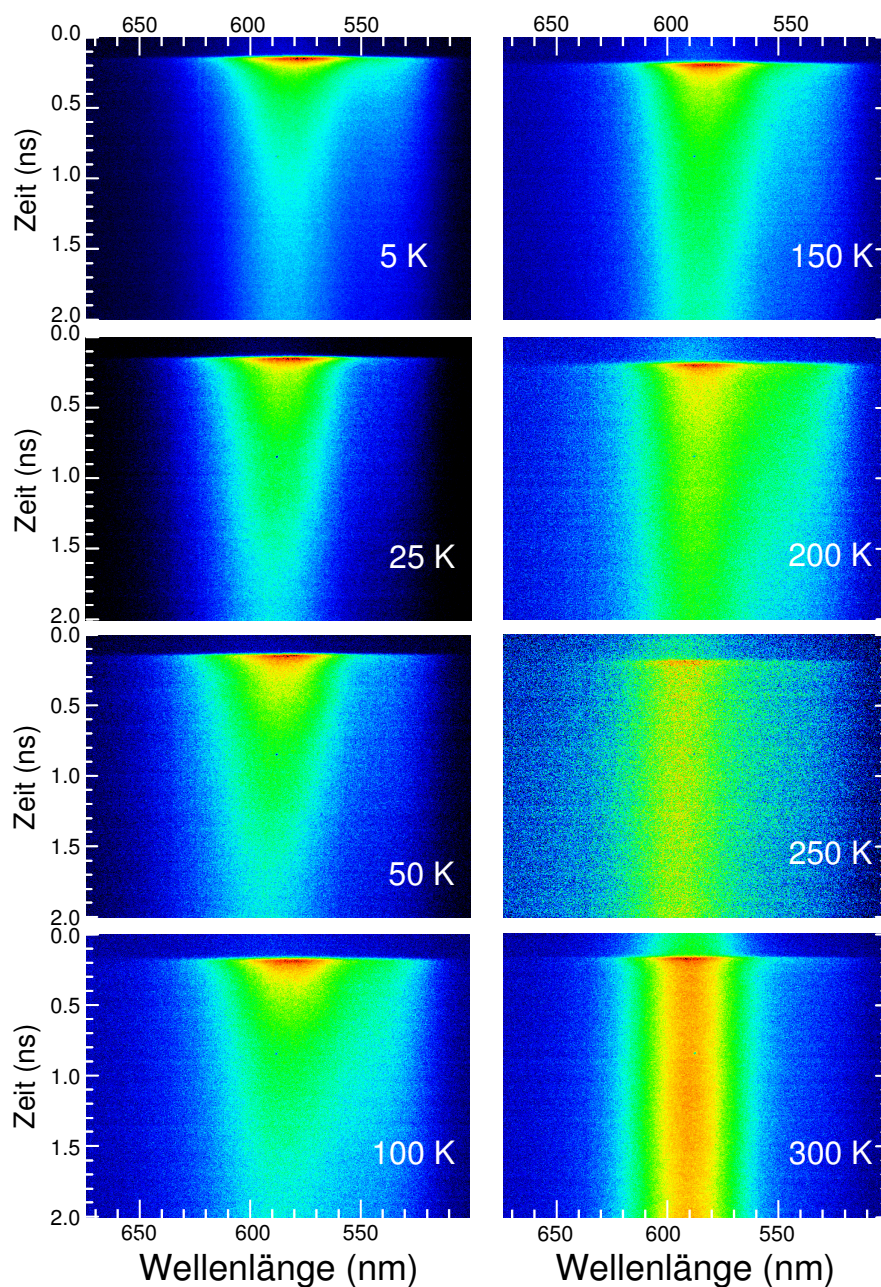


Abbildung A.3.: PL-Konturplots der undotierten CdSe-Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen.

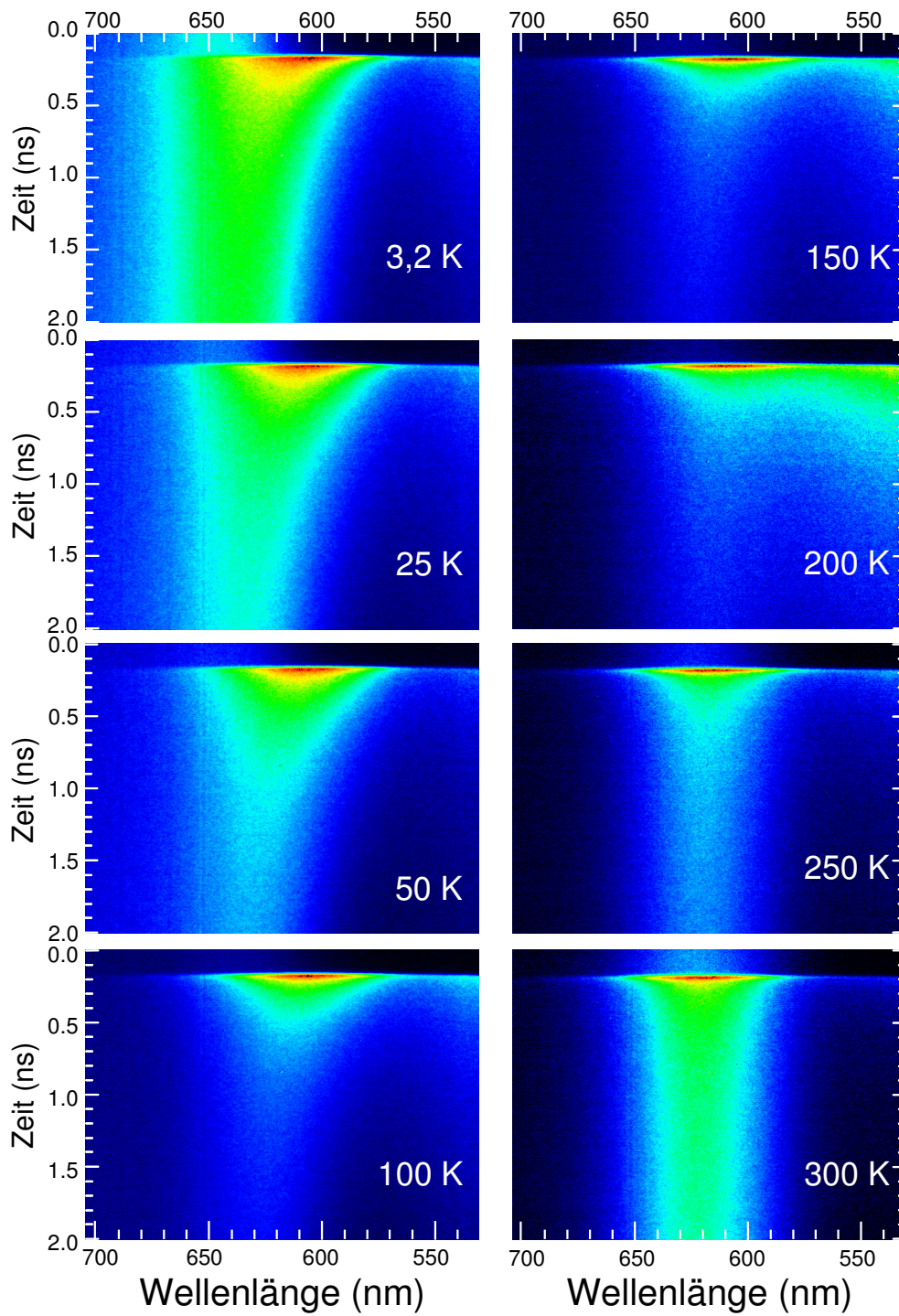


Abbildung A.4.: PL-Konturplots der Mn^{2+} -dotierten CdSe -Nanopartikel ($d = 5$ nm, 4,2% Mn^{2+}) bei verschiedenen Temperaturen.

A.3. Absorptionsspektren der Mn-dotierten ($d = 4,3 \text{ nm}$, $4,5 \text{ \% Mn}^{2+}$) CdSe-Nanopartikel

Abbildung A.5 zeigt die Absorptionsspektren der Mn-dotierten Nanopartikel in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messungen wurden von der Gruppe von Prof. Daniel R. Gamelin am Lehrstuhl für Chemie der Universität von Washington in Seattle durchgeführt. Dazu wurde die Partikelsuspension auf Quartzscheiben getropft und auf den Kühlfinger eines optischen Kryostaten montiert. Mit Hilfe eines Spektrometers wurde schließlich die Absorption der Partikel gemessen [Bea09]. In Abbildung A.5 ist zu erkennen, dass es mit zunehmender Temperatur zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionskante hin zu kleineren Energien kommt. Die Energieverschiebung kann mit dem empirischen Modell nach Varshni (siehe Kap. 5.1) beschrieben werden.

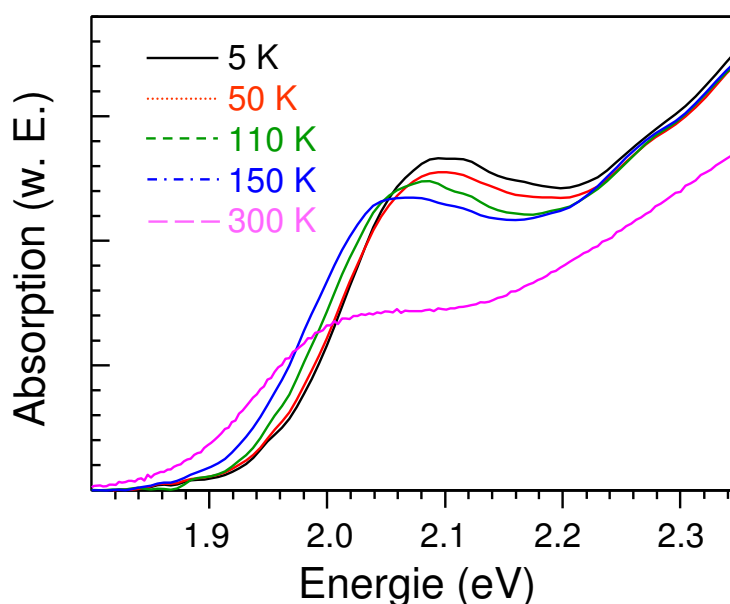


Abbildung A.5.: Absorptionsspektren der dotierten CdSe-Nanopartikel bei 5, 50, 110, 150 und 300 K

A.4. Berechnung des Lokalisationsvolumens eines Exzitons im Nanopartikel

Nach Kavokin et. al. ist das Lokalisierungsvolumen (V_{Ex}) definiert durch [Kav99]:

$$V_{Ex} = \left(\int_{B_a(0)} (\varphi(\vec{x}))^4 dx dy dz \right)^{-1}, \quad (\text{A.1})$$

wobei $B_a(0)$ die Kugel mit Radius a um den Ursprung und φ die Wellenfunktion des Exzitons ist. Die Wellenfunktion für die geringste Energie eines Teilchens (hier Exziton) in einem dreidimensionalen, sphärischen Potenzialtopf (Radius a) mit unendlich hohen Wänden lässt sich analytisch lösen. Zunächst wird von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen in einem sphärischen Potenzial ausgegangen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) - E \right] \varphi(\vec{x}) = 0$$

In Kugelkoordinaten überführt lautet diese Gleichung:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} \right] \\ + V(r) \varphi - E \varphi = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

wobei wir angenommen haben, dass das Potenzial (V) kastenförmig ist und nur von der radialen Koordinate abhängt:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq a \\ \infty & \text{für } r > a \end{cases}$$

Über einen Separationsansatz kann die Wellenfunktion in einen radialen und einen winkelabhängigen Term zerlegt werden:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta, \phi) \quad (\text{A.3})$$

In (A.2) eingesetzt ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \Theta + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) R + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \phi^2} R \right] + r^2 (V R \Theta - E R \Theta) = 0$$

Nach Separation der Variablen erhält man:

$$-\frac{\hbar^2}{2m R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + r^2 (V - E) = \frac{\hbar^2}{2m \Theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \phi^2} \right] \quad (\text{A.4})$$

Gleichung A.4 kann nur erfüllt sein, wenn beide Seiten konstant sind. Unter Einführung einer Separationskonstanten ($l(l+1)$) folgt für den linken Teil aus Gleichung A.4:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = l(l+1), \quad (\text{A.5})$$

eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Mit der Substitution $\rho(r) = r \cdot R(r)$ ergibt sich:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{r}{\rho} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{\rho}{r} \right) \right) = \frac{r}{\rho} \frac{d}{dr} (r \rho' - \rho) = \frac{r^2}{\rho} \rho'' \quad (\text{A.6})$$

Setzt man Gleichung A.6 in Gleichung A.5 ein und multipliziert diese mit $\frac{\rho}{r^2}$, so folgt:

$$\rho''(r) - \frac{2m}{\hbar^2} \left(V(r) - E - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \rho(r) = 0 \quad (\text{A.7})$$

Ist nur der exzitonische Grundzustand von Interesse, entfällt der Term $l(l+1) = 0$. Dies liegt darin begründet, dass l den Drehimpuls widerspiegelt, der im exzitonischen Grundzustand ein S-Zustand ist und somit gleich Null ist (siehe Kap. 1.1). Wird darüber

hinaus angenommen, dass innerhalb der Partikels $V(r) = 0$ ist, so kann Gleichung A.7 weiter vereinfacht werden:

$$\rho''(r) + k \rho(r) = 0 \quad (\text{A.8})$$

mit

$$k = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Bei Gleichung A.8 handelt es sich um eine gewöhnliche Differentialgleichung (DGL) mit konstanten Koeffizienten. Um nicht-triviale Lösungen dieser Gleichung bestimmen zu können, benötigt man noch Randbedingungen bei $r = 0$ und $r = a$. Zunächst kann angenommen werden, dass die Wellenfunktion am Rand des Nanopartikels verschwindet, d.h. $R(a) = 0$. Daraus folgt sofort $\rho(a) = a \cdot R(a) = 0$. Darüber hinaus sei angenommen, dass die Wellenfunktion am Punkt $r = 0$ keine Singularität besitzt und somit endlich ist. Dann gilt

$$\rho(0) = 0 \cdot \underbrace{R(0)}_{< \infty} = 0$$

Es liegt also folgendes Randwertproblem vor:

$$\begin{aligned} \rho''(r) + k \rho(r) &= 0 \\ \rho(0) = \rho(a) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Hierbei handelt es sich um ein Sturm-Liouville-Eigenwert-Problem mit Dirichlet-Randbedingungen, welches nicht-triviale Lösungen der Form

$$\rho_n(r) = A_n \sin(\sqrt{k_n} r) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

mit

$$\sqrt{k_n} a = n\pi \quad (\text{A.10})$$

besitzt. Umgerechnet auf $R(r) = \frac{\rho(r)}{r}$ ergibt sich:

$$R_n(r) = A_n \frac{1}{r} \sin\left(n \frac{\pi}{a} r\right) \quad (\text{A.11})$$

Für die Energie E des n -ten Zustands folgt dann unter Verwendung von A.10:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

Um den Grundzustand der Wellenfunktion φ zu bestimmen, muss nun noch Θ berechnet werden. Mit Hilfe des Separationsansatzes erhält man aus Gleichung A.4 unter Berücksichtigung von $l = 0$ folgende partielle Differentialgleichung (PDGL):

$$\frac{\hbar^2}{2m\Theta} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\Theta}{\partial\phi^2} \right] = 0 \quad (\text{A.12})$$

Da ausschließlich stetig differenzierbare, also glatte Lösungen von Interesse sind, muss die Lösung periodischen Randbedingungen genügen. Daraus folgt, dass jede Konstante dieser PDGL genügt, so dass sich als nullte Eigenform dieser Gleichung $\Theta_0(\theta, \phi) \equiv B_0 = \text{konst.}$ ergibt. Mit Gleichung A.11 schließen wir daraus für den Grundzustand der Wellenfunktion

$$\varphi_{1,0}(r, \theta, \phi) = R_1(r)\Theta_0(\theta, \phi) = A_1 B_0 \frac{1}{r} \sin\left(\frac{\pi}{a}r\right).$$

Da das Exziton wegen der unendlich hohen Potentialschwelle den Nanopartikel nicht verlassen kann, lässt sich die Konstante $C := A_1 \cdot B_0$ mit Hilfe der Normierungsbedingung bestimmen [Iba08]:

$$\int_{B_a(0)} (\varphi_{1,0}(\vec{x}))^2 dx dy dz = 1. \quad (\text{A.13})$$

Wir erhalten für das Integral

$$\begin{aligned}
 \int_{B_a(0)} (\varphi_{1,0}(\vec{x}))^2 dx dy dz &= \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^a (\varphi(r, \theta, \phi))^2 r^2 \cos(\theta) dr d\theta d\phi \\
 &= C^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi}{a}r\right) dr \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta d\phi \\
 &= C^2 \left[\frac{1}{2} r - \sin\left(\frac{\pi}{a}r\right) \cos\left(\frac{\pi}{a}r\right) \right]_0^a \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin(\theta) \Big|_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi}_{=2} \\
 &= C^2 a \int_0^{2\pi} d\phi = C^2 2\pi a
 \end{aligned}$$

Mit Gleichung A.13 folgt daraus $C = 1/\sqrt{2\pi a}$, und somit ergibt sich für Grundzustand der Wellenfunktion eines Teilchens in ein einem sphärischen Potenzialtopf mit unendlich hohen Wänden

$$\varphi(r, \theta, \phi) := \varphi_{1,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{\pi}{a}r\right).$$

Setzt man dies in Gleichung A.1 ein, so folgt für das Exziton- Lokalisierungsvolumen:

$$\begin{aligned}
 V_{Ex} &= \left(\int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^a \varphi(r)^4 r^2 \cos(\theta) dr d\theta d\phi \right)^{-1} \\
 &= \left(\int_0^a \varphi(r)^4 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta d\phi \right)^{-1} \\
 &= \left(4\pi \int_0^a \varphi(r)^4 r^2 dr \right)^{-1} = \frac{a^3}{\int_0^{2\pi} \frac{\sin(x)}{x} dx - \frac{1}{2} \int_0^{4\pi} \frac{\sin(x)}{x} dx}
 \end{aligned}$$

Für einen Nanopartikel mit einem Radius von $a = 2,5$ nm berechnet man mit dieser Formel schließlich $V_{Ex} = 23.2$ nm³.

Literaturverzeichnis

- [Abr69] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein. [Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO](#). *Acta Crystallographica Section B*, **25**:1233, (1969).
- [Alb02] T. R. Albrecht. [The evolution of load unload technology](#). *Microsystem Technologies*, **8**:10, (2002).
- [Ali96] A. P. Alivisatos. [Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots](#). *Science*, **271**:933, (1996).
- [And01] M. Ando, T. J. Inagaki, Y. Kanemitsu, T. Kushida, K. Maehashi, Y. Murase, T. Ota, H. Nakashima. [Photoluminescence properties of highly excited CdSe quantum dots](#). *Journal of Luminescence*, **94**:403, (2001).
- [Arc07] P. I. Archer, S. A. Santangelo, D. R. Gamelin. [Direct Observation of sp-d Exchange Interactions in Colloidal Mn²⁺- und Co²⁺-Doped CdSe Quantum Dots](#). *Nano Letters*, **7**:1037, (2007).
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishers, Philadelphia, 1976.
- [Ash04] A. B. M. A. Ashrafi, N. T. Binh, B. P. Zhan, Y. Segawa. [Temperature-dependent photoluminescence of ZnO layers grown on 6H-SiC substrates](#). *Journal of Applied Physics*, **95**:7738, (2004).
- [Ave67] M. Aven, J. S. Prener. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [Aws87] D. D. Awschalom, J. Warnock, S. von Molnár. [Low-temperature magnetic spectroscopy of a dilute magnetic semiconductor](#). *Physical Review Letters*, **58**:812, (1987).

- [Bac01] G. Bacher, H. Schömig, M. K. Welsch, S. Zaitsev, V. D. Kulakovskii, A. Forchel, S. Lee, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, B. König, W. Ossau. [Optical spectroscopy on individual CdSe/ZnMnSe quantum dots](#). *Applied Physics Letters*, **79**:524, (2001).
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. [Giant Magnetoresistance of \(001\)Fe-\(001\)Cr Magnetic Superlattices](#). *Physical Review Letters*, **61**:2472, (1988).
- [Bao06] J. Bao, M. A. Zimmmler, F. Capasso, X. Wang, Z. F. Ren. [Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode](#). *Nano Letters*, **6**:1719, (2006).
- [Bea08a] R. Beaulac, P. I. Archer, J. van Rijssel, A. Meijerink, D. R. Gamelin. [Exciton Storage by Mn²⁺ in Colloidal Mn²⁺-Doped CdSe Quantum Dots](#). *Nano Letters*, **8**:2949, (2008).
- [Bea08b] R. Beaulac, P. I. Archer, S. T. Ochsenbein, D. R. Gamelin. [Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics und Spin-Photonics](#). *Advanced Functional Materials*, **18**:3873, (2008).
- [Bea09] R. Beaulac, L. Schneider, P. I. Archer, G. Bacher, D. R. Gamelin. [Light-Induced Spontaneous Magnetization in Doped Colloidal Quantum Dots](#). *Science*, **325**:973, (2009).
- [Beh05] A. J. Behan, A. Mokhtari, H. J. Blythe, D. Score, X-H. Xu, J. R. Neal, A. M. Fox, G. A. Gehring. [Two Magnetic Regimes in Doped ZnO Corresponding to a Dilute Magnetic Semiconductor and a Dilute Magnetic Insulator](#). *Physical Review Letters*, **100**:047206, (2005).
- [Ben08] M. J. Benitez, O. Petravic, E. L. Salabas, F. Radu, H. Tüysüz, F. Schüth, H. Zabel. [Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanowires](#). *Physical Review Letters*, **101**:097206, (2008).
- [Ber05] L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing, S. Blügel. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band VI*. Walter de Gruyter, Berlin, 2005.
- [Bha97] A. Bhattacharjee, C. Benoit ‘a la Guillaume. [Exciton magnetic polaron in semimagnetic semiconductor nanocrystals](#). *Physical Review B*, **55**:10613, (1997).

- [Bha99] S. Bhaskar, P. S. Dobal, B. K. Rai, R. S. Katiyar, H. D. Bist, J.-O. Nday, A. Burger. [Photoluminescence study of deep levels in Cr-doped ZnSe](#). *Journal of Applied Physics*, **85**:439, (1999).
- [Bia85] A. Bianconi, E. Fritsch, G. Calas, J. Petiau. [X-ray-absorption near-edge structure of 3d transition elements in tetrahedral coordination: The effect of bond-length variation](#). *Phys. Rev. B*, **32**:4292, (1985).
- [Bin89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn. [Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange](#). *Physical Review B*, **39**:4828, (1989).
- [Boe01] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, E. Alves. [Photoluminescence studies in ZnO samples](#). *Physica B*, **308**:985, (2001).
- [Bor86] I. B. Borovskii, R. V. Vedrinskii, V. L. Kraizman, V. P. Sachenko. [EXAFS spectroscopy: a new method for structural investigation](#). *Soviet Physics Uspekhi*, **29**:539, (1986).
- [Bra06] R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer. [Quantum dots: Artificial atoms for quantum optics](#). *Nature Materials*, **5**:855, (2006).
- [Bru84] L. E. Brus. [Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state](#). *Journal of Chemical Physics*, **80**:4403, (1984).
- [Bru86] L. E. Brus. [Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory](#). *Journal of Physical Chemistry*, **90**:2555, (1986).
- [Cao99] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang. [Random Laser Action in Semiconductor Powder](#). *Physical Review Letters*, **82**:2278, (1999).
- [Che02] X. H. Chen, H. T. Zhang, C. H. Wang, X. G. Luo, P. H. Li. [Effect of particle size on magnetic properties of zinc chromite synthesized by sol–gel method](#). *Applied Physics Letters*, **81**:4419, (2002).

- [Che03] S. J. Chen, Y. C. Liu, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X W. Fan. [Photoluminescence properties of ZnO films grown on InP by thermally oxidizing metallic Zn films](#). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**:1975, (2003).
- [Che06] L. Chen, Z.Q. Chen, X.Z. Shang, C. Liu, S. Xu, Q. Fu. [Effect of annealing temperature on density of ZnO quantum dots](#). *Solid State Communications*, **137**:561, (2006).
- [Cla06] J. Clarke, A. I. Braginski. *The SQUID handbook*. Wiley, Weinheim, 2006.
- [Coe02] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulović. [Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices](#). *Nature*, **420**:800, (2002).
- [Coe05] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald. [Donor impurity-band exchange in dilute ferromagnetic oxides](#). *Nature Materials*, **4**:173, (2005).
- [Col06] S. Colis, H. Bieber, S. Bégin-Colin, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia. [Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis](#). *Chemical Physics Letters*, **422**:529, (2006).
- [Cro03] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov. [Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime](#). *Applied Physics Letters*, **82**:2793, (2003).
- [Die95] T. Dietl, P. Peyla, W. Grieshaber, Y. M. d'Aubigné. [Dynamics of Spin Organization in Diluted Magnetic Semiconductors](#). *Physical Review Letters*, **74**:474, (1995).
- [Die00] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. [Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors](#). *Science*, **287**:5455, (2000).
- [Die07] T. Dietl, T. Andrearczyk, A. Lipińska, M. Kiećana, M. Tay, Y. Wu. [Origin of ferromagnetism in \$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}\$ from magnetization and spin-dependent magnetoresistance measurements](#). *Physical Review B*, **76**:155312, (2007).

- [Dju04] A.B. Djurisic, Y.H. Leung, W.C.H. Choy, K.W. Cheah, W.K. Chan. [Visible photoluminescence in ZnO tetrapod and multipod structures](#). *Applied Physics Letters*, **84**:2635, (2004).
- [dMD06] C. de Mello Donegá, M. Bode, A. Meijerink. [Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots](#). *Physical Review B*, **74**:085320, (2006).
- [Efr96] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi. [Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states](#). *Physical Review B*, **54**:4843, (1996).
- [Efr00] Al. L. Efros, M. Rosen. [The Electronic structure of semiconductor nanocrystals 1](#). *Annual Review of Materials Science*, **30**:475, (2000).
- [Efr01] Al. L. Efros, E. I. Rashba, M. Rosen. [Paramagnetic Ion-Doped Nanocrystal as a Voltage-Controlled Spin Filter](#). *Physical Review Letters*, **87**:206601, (2001).
- [Erw05] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, Al. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris . [Doping semiconductor nanocrystals](#). *Nature*, **436**:91, (2005).
- [Fal07] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt. [Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals](#). *Journal of Applied Physics*, **101**:073506, (2007).
- [Fal09] J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn, H. Kalt. [Co-existence of strongly and weakly localized random laser modes](#). *Nature Photonics*, **3**:279, (2009).
- [Fas05] G. Fasching. *Werkstoffe für die Elektrotechnik*. Vierte, unveränderte Auflage, Springer Verlag, Wien, 2005.
- [Fie98] R. Fiederling, D. R. Yakovlev, W. Ossau, G. Landwehr, I. A. Merkulov, K. V. Kavokin, T. Wojtowicz, M. Kutrowski, K. Grasa, G. Karczewski, J. Kossut. [Exciton magnetic polarons in \(100\)- and \(120\)-oriented semimagnetic digital alloys \(Cd,Mn\)Te](#) . *Physical Review B*, **58**:4785, (1998).

- [Fie99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp. [Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode](#). *Nature*, **402**:787, (1999).
- [Fon06] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balundin, F. Xiu, J. Liu. [Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots und nanocrystals](#). *Physical Review B*, **73**:165317, (2006).
- [FR04] J. Fernández-Rossier, L. Brey . [Ferromagnetism Mediated by Few Electrons in a Semimagnetic Quantum Dot](#). *Physical Review Letters*, **93**:117201, (2004).
- [Fuk01] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma. [Magnetic properties of Mn-doped ZnO](#). *Applied Physics Letters*, **78**:958, (2001).
- [Fur88a] J. K. Furdyna. [Diluted magnetic semiconductors](#). *Journal of Applied Physics*, **64**:R29, (1988).
- [Fur88b] J. K. Furdyna, J. Kossut. *Diluted Magnetic Semiconductors*. Band 25 von *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, 1988.
- [Gaj79] J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman. [Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of \$Mn^{2+}\$ ions in \$Cd_{1-x}Mn_xTe\$](#) . *Solid State Communications*, **29**:435, (1979).
- [Gaj94] J. A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Deashayes, J. Cibert, G. Feuillet, Y. Merle d'Aubigne, A. Wasiela. [Magneto-optical study of interface mixing in the CdTe-\(Cd,Mn\)Te system](#). *Physical Review B*, **50**:5512, (1994).
- [Gra05] J. Grabowska, A. Meaney, K. K. Nanda, J.-P. Mosnier, M. O. Henry, J.-R. Duclère, E. McGlynn, E. [Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems: Limiting effects on device potential](#). *Physical Review B*, **71**:115439, (2005).
- [Gu,04] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G. F. Neumark . [Quantum confinement in ZnO nanorods](#). *Applied physics Letters*, **85**:3833, (2004).

- [Gut05] A. Gutsch, J. Averdung, H. Mühlenweg. [Von der technischen Entwicklung zum erfolgreichen nanotechnologischen Produkt.](#) *Chemie Ingenieur Technik*, **77**:1377, (2005).
- [Hal09] S. Halm. Manipulation inkohärenter und kohärenter Spinensembles in verdünnt-magnetischen Halbleitern mittels ferromagnetischer Streufelder. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [Ham02] *Guide to Streak Cameras*, Hamamatsu Photonics, Hamamatsu City, 2002.
- [Han03] S.-J. Han, T.-H. Jang, Y. B. Kim, B.-G. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong. [Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reaction.](#) *Applied Physics Letters*, **83**:920, (2003).
- [Har83] J. H. Harris, A. V. Nurmikko. [Formation of the Bound Magnetic Polaron in \(Cd,Mn\)Se.](#) *Physical Review Letters*, **51**:1472, (1983).
- [Hau97] A. Haury, A. Wasiela, Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné. [Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells.](#) *Physical Review Letters*, **79**:511, (1997).
- [Hay60] J.R. Haynes. [Experimental proof of the Existence of a new electronic complex in silicon.](#) *Physical Review Letters*, **4**:361, (1960).
- [He,07] H. P. He, H. P. Tang, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Wang, X. H. Li. [Temperature-dependent photoluminescence of quasialigned Al-doped ZnO nanorods.](#) *Applied Physics Letters*, **90**:023104, (2007).
- [Her99] K. Herz, G. Bacher, A. Forchel, H. Straub, G. Brunthaler, W. Faschinger, G. Bauer, C. Vieu. [Recombination dynamics in dry-etched \(Cd,Zn\)Se/ZnSe nanostructures: Influence of exciton localization.](#) *Physical Review B*, **59**:2888, (1999).
- [Hof00] D. M. Hoffman, B. K. Meyer, A. I. Ekimov, I. A. Merkulov, Al. L. Efros, M. Rosen, G. Couino, T. Gacoin, J. P. Boilot. [Giant internal magnetic fields in Mn doped nanocrystal quantum dots.](#) *Solid State Communications*, **114**:547, (2000).

- [Hof03] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager. [ZnO-based transparent thin-film transistors](#). *Applied Physics Letters*, **82**:733, (2003).
- [Iba08] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*. Siebte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [Ike68] M. Ikeda, K. Itoh, H. Sato. [Electrical and Optical Properties of CdS-MnS Single Crystals](#). *Journal of the Physical Society of Japan*, **25**:455, (1968).
- [Irv01] M. M. Irvine. [Early Digital Computers at Bell Telephone Laboratories](#). *IEEE Annals of the History of Computing*, **23**:22, (2001).
- [Jag06] C. Jagadish, S. Pearton. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [Jin01] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma. [High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties](#). *Applied Physics Letters*, **78**:3824, (2001).
- [Jin03] Z.-W. Jin, Y.-Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinuma. [Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films](#). *Applied Physics Letters*, **83**:39, (2003).
- [Jin07] W. Jin, I.-K. Lee, A. Kompch, U. Dörfler, M. Winterer. [Chemical vapor synthesis und characterization of chromium doped zinc oxide nanoparticles](#). *Journal of the European Ceramic Society*, **27**:433, (2007).
- [Kan06] H. S. Kang, B. D. Ahn, J. H. Kim, G. H. Kim, S. H. Lim, H. W. Chang, S. Y. Lee. [Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant](#). *Applied Physics Letters*, **88**:202108, (2006).
- [Kas68] T. Kasuya, A. Yanase. [Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys](#). *Review of Modern Physics*, **40**:684, (1968).

- [Kas08] T. C. Kaspar, T. Droubay, S. M. Heald, P. Nachimuthu, C. M. Wang, V. Shuttanandan, C. A. Johnson, D. R. Gamelin, S. A. Chambers. [Lack of ferromagnetism in n-type cobalt-doped ZnO epitaxial thin films](#). *New Journal of Physics*, **10**:055010, (2008).
- [Kav93] A. V. Kavokin, K. V. Kavokin. [Theory of two-dimensional magnetic polarons in an external magnetic field](#). *Semiconductor Science and Technology*, **8**:191, (1993).
- [Kav99] K. V. Kavokin, I. A. Merkulov, D. R. Yakovlev, W. Ossau, G. Landwehr. [Exciton localization in semimagnetic semiconductors probed by magnetic polarons](#). *Physical Review B*, **60**:16499, (1999).
- [Kit73] C. Kittel. *Festkörperphysik, 3. Auflage*. R. Oldenbourg Verlag, John Wiley and Sons GmbH, Wien, Frankfurt, 1973.
- [Kit06a] K. R. Kittilstved, D. A. Schwartz, A. C. Tuan, S. M. Heald, S. A. Chambers, D. R. Gamelin. [Direct Kinetic Correlation of Carriers und Ferromagnetism in \$\text{Co}^{2+}\$:ZnO](#). *Physical Review Letters*, **97**:037203, (2006).
- [Kit06b] K. R. Kittilstved, J. Zhao, W. K. Liu, J. D. Bryan, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin. [Magnetic circular dichroism of ferromagnetic \$\text{Co}^{2+}\$ -doped ZnO](#). *Applied Physics Letters*, **89**:062510, (2006).
- [Kli06] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. K. Meyer, A. Waag. [Zinkoxid ein alter, neuer Halbleiter](#). *Physik Journal*, **5**:33, (2006).
- [Kli07] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, H. Kalt. [Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing](#). *Physical Review B*, **75**:115203, (2007).
- [Kni09] C. Knies. Zinkoxid für spintronische Anwendungen: Sol-Gel-Prozesse und Charakterisierung. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2009.
- [Ko,00] H. J. Ko, Y. Chen, S. K. Hong, T. Yao. [BE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN](#). *Journal of Crystal Growth*, **209**:816, (2000).
- [Koi77] P. Koidl. [Optical absorption of \$\text{Co}^{2+}\$ in ZnO](#). *Physical Review B*, **15**:2493, (1977).

- [Kon87] D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-ray Absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS und XANES*. Wiley, New York, 092 edition, 1987.
- [Kre02] H. Krenn, P. Granitzer. [Magnetische Halbleiter: Spintronik](#). *Physik in unserer Zeit*, **33**:218, (2002).
- [Lab03] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis. [Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots](#). *Physical Review Letters*, **90**:257404, (2003).
- [Lar88] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlsson, A. E. [Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors](#). *Physical Review B*, **37**:4137, (1988).
- [Lee03] H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, C. R. Cho. [Ferromagnetism in Li co-doped ZnO:Cr](#). *Europhysics Letters*, **64**:797, (2003).
- [Lim06] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.-K. Park, D.-K. Hwang, S.-J. Park. [UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radiofrequency Sputtering](#). *Advanced Materials*, **18**:2720, (2006).
- [Lin96] T. L. Linnik, Yu. G. Rubo, V. I. Sheka1. [Anisotropy of a hole magnetic polaron in a semimagnetic semiconductor](#). *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **63**:222, (1996).
- [Lin09] C. Y. Lin, W. H. Wang and C.-S. Lee and K. W. Sun and Y. W. Suen. [Magnetophotoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods](#). *Applied Physics Letters*, **94**:151909, (2009).
- [Lip06] T. J. Liptay, Rajeev J. Ram. [Temperature dependence of the exciton transition in semiconductor quantum dots](#). *Applied Physics Letters*, **89**:223132, (2006).
- [Lip07] T. J. Liptay, L. F. Marshall, P. S. Rao, R. J. Ram, M. G. Bawendi. [Anomalous Stokes shift in CdSe nanocrystals](#). *Physical Review B*, **76**:155314, (2007).
- [Liu07] H. Liu, X. Zhang, L. Li, Y. X. Wang, K. H. Gao, Z. Q. Li, R. K. Zheng, S. P. Ringer, B. Zhang, X. X. Zhang. [Role of point defects in room-temperature ferromagnetism of Cr-doped ZnO](#). *Applied Physics Letters*, **91**:072511, (2007).

- [Liu08] T. Liu, H. Xu, W. S. Chin, Z. Yong, A. T. S. Wee. [Local Structural Evolution of Co-Doped ZnO Nanoparticles upon Calcination Studied by in Situ Quick-Scan XAFS](#). *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**:3489, (2008).
- [Lom06] P. Lommens, P. F. Smet, C. de Mello Donega, A. Meijerink, L. Piraux, S. Michotte, S. Mátéfi-Tempfli, D. Poelman, Z. Hens. [Photoluminescence properties of \$\text{Co}^{2+}\$ -doped ZnO nanocrystals](#). *Journal of Luminescence*, **118**:245, (2006).
- [Loo02] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell. [Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy](#). *Applied Physics Letters*, **81**:1830, (2002).
- [Ma,04] C. Ma, Y. Ding, D. Moore, X. Wang, Z. L. Wang. [Single-Crystal CdSe Nanosaws](#). *Journal of the American Chemical Society*, **126**:708, (2004).
- [Mac94a] G. Mackh. Magnetische Lokalisation und Dynamik von Exzitonen in semimagnetischen Halbleitern. Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität-Würzburg, 1994.
- [Mac94b] G. Mackh, M. Hilpert, D. R. Yakovlev, W. Ossau, H. Heinke, T. Litz, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr, R. Hellmann, E. O. Göbel. [Exciton magnetic polarons in the semimagnetic alloys \$\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}\$](#) . *Physical Review B*, **50**:14069, (1994).
- [Mac94c] G. Mackh, W. Ossau, D. R. Yakovlev, A. Waag, G. Landwehr, R. Hellmann, E. O. Göbel. [Exciton magnetic polarons in the semimagnetic alloys \$\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}\$](#) . *Physical Review B*, **49**:10248, (1994).
- [Mad99] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. Band 41B von Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [Mak00] A. A. Maksimov, G. Bacher, A. McDonald, V. D. Kulakovskii, A. Forchel, C. R. Becker, G. Landwehr, L. W. Molenkamp. [Magnetic polarons in a single diluted magnetic semiconductor quantum dot](#). *Physical Review B*, **62**:R7767, (2000).

- [Mar01] H. Martinho, N. O. Moreno, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, A. J. Garcia-Adeva, D. L. Huber, S. B. Oseroff, W. Ratcliff II, S.-W. Cheong, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, G. B. Martins. [Magnetic properties of the frustrated AFM spinel \$\text{ZnCr}_2\text{O}_4\$ and the spin-glass \$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4\$ \(\$x=0.05,0.10\$ \)](#). *Physical Review B*, **64**:024408, (2001).
- [Mer95] I. A. Merkulov, D. R. Yakovlev, K. V. Kavokin, G. Mackh, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr. [Hierarchy of relaxation times in the formation of an excitonic magnetic polaron in \(CdMn\)Te](#). *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **62**:335, (1995).
- [Mes05] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [Mey04] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina. [Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO](#). *physica status solidi (b)*, **241**:231, (2004).
- [Mur93] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. [Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE \(E = sulfur, selenium, tellurium\) semiconductor nanocrystallites](#). *Journal of the American Chemical Society*, **115**:8706, (1993).
- [Naz02] A. M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka. [High Ferromagnetic Transition Temperature \(172K\) in Mn delta-doped GaAs with p-type Selective Doping](#). *cond-mat/0208299*, (2002).
- [Nee05] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra. [Size-dependent properties of CdSe quantum dots](#). *Physical Review B*, **71**:201307, (2005).
- [Nes09] E. Neshataeva, T. Kümmell, G. Bacher, A. Ebbers. [All-inorganic light emitting device based on ZnO nanoparticles](#). *Applied Physics Letters*, **94**:091115, (2009).
- [Nir95] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, M. Rosen. [Observation of the „Dark Exciton“ in CdSe Quantum Dots](#). *Physical Review Letters*, **75**:3728, (1995).

- [Nor90] David J. Norris. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots. Dissertation, University of Chicago, 1990.
- [Nor04] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin. [Synthesis of Colloidal \$\text{Mn}^{2+}\$:ZnO Quantum Dots and High-TC Ferromagnetic Nanocrystalline Thin Films](#). *Journal of the American Chemical Society*, **126**:9387, (2004).
- [Nor08] D. J. Norris, Al. L. Efros, S. C. Erwin. [Doped Nanocrystals](#). *Science*, **319**:1776, (2008).
- [Och09] S. T. Ochsenbein, Y. Feng, K. M. Whitaker, E. Badaeva, W. K. Liu, X. Li, D. R. Gamelin. [Charge-controlled magnetism in colloidal doped semiconductor nanocrystals](#). *Nature Nanotechnology*, **4**:681, (2009).
- [Ohn92] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Molnár, L. L. Chang. [Magnetotransport properties of p-type \(In,Mn\)As diluted magnetic III-V semiconductors](#). *Physical Review Letters*, **68**:2664, (1992).
- [Oka99] Y. Oka, J. Shen, K. Takabayashi, N. Takahashi, H. Mitsu, I. Souma, R. Pittini. [Dynamics of excitonic magnetic polarons in nanostructure diluted magnetic semiconductors](#). *Journal of Luminescence*, **83**:83, (1999).
- [O’N94] H. St. C. O’Neill, W. A. Dollase. [Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: \$\text{MgCr}_2\text{O}_4\$, \$\text{ZnCr}_2\text{O}_4\$, \$\text{Fe}_3\text{O}_4\$ and the temperature dependence of the cation distribution in \$\text{ZnAl}_2\text{O}_4\$](#) . *Physics and Chemistry of Minerals*, **20**:541, (1994).
- [Ost01] U. Osterwalder, H. Luther, B. Herzog. [Über den Lichtschutzfaktor hinaus neue effiziente und photostabile UVA-Filter](#). *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*, **44**:463, (2001).
- [Ou,08] Q. Ou, T. Matsuda, M. Mesko A. Ogino M. Nagatsu. [Cathodoluminescence Property of ZnO Nanophosphors Prepared by Laser Ablation](#). *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**:389, (2008).

- [Pac06] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, J. A. Gaj, P. Kossacki, C. Morhain. [Effect of the s,p-d exchange interaction on the excitons in \$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}\$ epilayers](#). *Physical Review B*, **73**:035214, (2006).
- [Pac07] W. Pacuski. Optical spectroscopy of wide gap diluted magnetic semiconductors based on ZnO and GaN. Dissertation, Universität Joseph Fourier, Grenoble und Universität Warschau, 2007.
- [Pal05] C. Palmer, E. Loewen. *Diffraction Grating Handbook, sixth edition*. Newport Corporation, Rochester, New York 14605 USA, 2005.
- [Pol05] S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. und Bacher, F. E. und Kruis, M. Driess. [Chemical Vapor Synthesis of Size-Selected Zinc Oxide Nanoparticles](#). *Small*, **1**:540, (2005).
- [Päs99] R. Pässler. [Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors](#). *Physica Status Solidi (B)*, **216**:975, (1999).
- [Qu,06] F. Qu, P. Hawrylak. [Theory of Electron Mediated Mn-Mn Interactions in Quantum Dot](#). *Physical Review Letters*, **96**:157201, (2006).
- [Rad03] P. V. Radovanovic, D. R. Gamelin. [High-Temperature Ferromagnetism in \$\text{Ni}^{2+}\$ -Doped ZnO Aggregates Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots](#). *Physical Review Letters*, **91**:157202, (2003).
- [Rob05] B. K. Roberts, A. B. Pakhomov, V. S. Shutthanandan K. M. Krishnan. [Ferromagnetic Cr-doped ZnO for spin electronics via magnetron sputtering](#). *Journal of Applied Physics*, **97**:10D310, (2005).
- [Rob08] B. K. Roberts, A. B. Pakhomov, K. M. Krishnan. [Effect of hydrogen codoping on magnetic ordering and conductivity in Cr:ZnO thin films](#). *Journal of Applied Physics*, **103**:07D133, (2008).
- [Rod04] A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer. [Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO](#). *Physical Review B*, **69**:125206, (2004).

- [Ros10] A. Rossberg, H. Funke. [Determining the radial pair distribution function from X-ray absorption spectra by use of the Landweber iteration method.](#) *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**:280, (2010).
- [Sat00] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. [Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors.](#) *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**:L555, (2000).
- [Sat02] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. [Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO.](#) *Physica E*, **20**:251, (2002).
- [Sat07] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, A. Stepanov. [Antiferromagnetic Interactions in Single Crystalline Zn_{1-x}Co_xO Thin Films.](#) *Physical Review Letters*, **98**:137204, (2007).
- [Sau92] W. A. Saunders, P. C. Sercel, H. A. Atwater, K. J. Vahala, R. C. Flagan. [Vapor phase synthesis of crystalline nanometer-scale GaAs clusters.](#) *Applied Physics Letters*, **60**:950, (1992).
- [Say71] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle. [New Technique for Investigating Non-crystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure.](#) *Physical Review Letters*, **27**:1204, (1971).
- [Sch80] N.H. Schiller, R.R. Alfano. [Picosecond characteristics of a spectrograph measured by a streak camera/video readout system.](#) *Optics Communications*, **35**:451, (1980).
- [Sch03] D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker, D. R. Gamelin. [Magnetic Quantum Dots: Synthesis, Spectroscopy, and Magnetism of Co²⁺- and Ni²⁺-Doped ZnO Nanocrystals.](#) *Journal of the American Chemical Society*, **125**:125, (2003).
- [Sch04] H. R. Schömiß. Nanooptik an breitbandlückigen Halbleiter-Nanostrukturen für die Spintronik und Optoelektronik. Dissertation, Universität Würzburg, 2004.
- [Sch06a] L. Schneider, S. Halm, A. Roy, E. Kruis. [Photoluminescence spectroscopy of single crystalline ZnO-nanoparticles from the gas phase.](#) *physica status solidi (c)*, **3**:1014, (2006).

- [Sch06b] G. D. Scholes, G. Rumbles. [Excitons in nanoscale systems](#). *Nature Materials*, **5**:683, (2006).
- [Sch07a] M. Scheibner, T. Schmidt, L. Worschech, A. Forchel, G. Bacher, T. Passow, D. Hommel. [Superradiance of quantum dots](#). *Nature Physics*, **3**:106, (2007).
- [Sch07b] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, R. Sauer, K. Thonke. [Acceptor-related luminescence at 3.314 eV in zinc oxide confined to crystallographic line defects](#). *Physica B*, **401**:362, (2007).
- [Sch07c] L. Schneider, S. V. Zaitsev, G. Bacher, W. Jin, M. Winterer, M. . [Recombination dynamics in ZnO nanoparticles produced by chemical vapor synthesis](#). *Journal of Applied Physics*, **102**:023524, (2007).
- [Sch09] L. Schneider, S. V. Zaitsev, W. Jin, A. Kompch, M. Winterer, M. Acet, G. Bacher. [Fabrication and analysis of Cr-doped ZnO nanoparticles from the gas phase](#). *Nanotechnology*, **20**:135604, (2009).
- [Seu02a] J. Seufert. Kontrolle und Manipulation exzitoner Zustände in selbstorganisierten II-VI-Halbleiter-Quantenpunkten. Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität-Würzburg, 2002.
- [Seu02b] J. Seufert, G. Bacher, M. Scheibner, A. Forchel, S. Lee, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna. [Dynamical Spin Response in Semimagnetic Quantum Dots](#). *Physical Review Letters*, **88**:027402, (2002).
- [Sha03] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, und J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, G. A. . [Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO](#). *Nature Materials*, **2**:673, (2003).
- [Sta05] Editorial Staff. [So Much More to Know...](#) *Science*, **309**:78b, (2005).
- [Str09] B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, G. Schütz, P. A. van Aken, E. Goering, B. Baretzky. [Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam](#). *Physical Review B*, **79**:205206, (2009).

- [Su,06] F. H. Su, Y. F. Liu, W. Chen, W. J. Wang, K. Ding, G. H. Li, A. G. Joly, D. E. McCready. [Temperature and pressure dependences of the copper-related green emission in ZnO microrods](#). *Journal of Applied Physics*, **100**:013107, (2006).
- [Tek04] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H. O. Everitt. [Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO](#). *Physical Review B*, **70**:195207, (2004).
- [Tem02] *Temporal Dispersion of Spectrograph, Hamamatsu Photonics, Hamamatsu City*, 2002.
- [Tho01] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, R. Sauer. [Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material](#). *Physica B*, **308**:945, (2001).
- [Tri01] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett. [Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives](#). *Chemistry of Materials*, **15**:3843, (2001).
- [Tro03] M. C. Tropicewsky, L. Kronik, J. R. Chelikowsky. [Optical properties of CdSe quantum dots](#). *Journal of Chemical Physics*, **119**:2284, (2003).
- [Tse03] Y.-K. Tseng, H.-C. Hsu, W.-F. Hsieh, K.-S. Liu, I.-C. Chen. [Two-step oxygen injection process for growing ZnO nanorods](#). *Journal of Material Research*, **18**:2837, (2003).
- [Tsu05] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. [Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO](#). *Nature Materials*, **4**:42, (2005).
- [Tua04] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, K. Krishnan, D. R. Gamelin, S. A. Chambers. [Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on \$\alpha\$ -Al₂O₃ single-crystal substrates](#). *Physical Review B*, **70**:054424, (2004).
- [Ued01] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. [Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films](#). *Applied Physics Letters*, **79**:988, (2001).

- [Van96] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade. [Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders](#). *Journal of Applied Physics*, **79**:7983, (1996).
- [Var67] Y. P. Varshni. [Temperature dependence of the energy gap in semiconductors](#). *Physica*, **34**:149, (1967).
- [Vos06] T. Voss, C. Bekeny, L. Wischmeier, H. Gafsi, S. Börner, W. Schade, A. C. Mofor, A. Bakin, A. Waag. [Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires](#). *Applied Physics Letters*, **89**:182107, (2006).
- [Wan03] L. Wang, N. C. Giles. [Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy](#). *Journal of Applied Physics*, **94**:973, (2003).
- [Wan05] K. Y. Wang, R. P. Campion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon, B. L. Gallagher. [Magnetism in \(Ga,Mn\)As Thin Films With TC Up To 173K](#). *AIP Conference Proceedings, Physics of Semiconductors: 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27*, **772**:333, (2005).
- [Wan08] X. Wang, R. Zheng, Z. Liu H.-p. Ho, J. Xu S. P. Ringer. [Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods with hidden secondary phases](#). *Nanotechnology*, **19**:455702, (2008).
- [Wei06] S.-Q. Wei, Z. Sun, Z. Pan, W. Yan, W. Zhong, Z. Wei, Z. Xie, B. He. [XAFS applications in semiconductors](#). *Nuclear Science and Techniques*, **17**:370, (2006).
- [Win00] M. Winterer. [Reverse Monte Carlo analysis of extended x-ray absorption fine structure spectra of monoclinic and amorphous zirconia](#). *Journal of Applied Physics*, **88**:5635, (2000).
- [Win02] M. Winterer. *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [Win04] R. Winkler, M. Oestreich. [Spinelektronik: Potenzial des Elektronenspins in der Halbleiterelektronik](#). *Physik Journal*, **3**:39, (2004).

- [Win07] M. Winterer, V. V. Srdic, R. Djenadic, A. Kompch, T. E. Weirich. [Chemical vapor synthesis of nanocrystalline perovskites using laser flash evaporation of low volatility solid precursors](#). *Review of Scientific Instruments*, **78**:123903, (2007).
- [Wis06] L. Wischmeier, T. Voss, I. Rückmann, J. Gutowski, A. C. Mofor, A. Bakin, A. Waag. [Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires](#). *Physical Review B*, **74**:195333, (2006).
- [Wol88] P. A. Wolff. *Theory of Bound Magnetic Polarons in Semimagnetic Semiconductors*,. Semiconductors and Semimetals, Vol. 25, Academic Press, London, 1988.
- [Wol01] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. [Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future](#). *Science*, **294**:1488, (2001).
- [Xia08] Z. Xiao, H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima, H. Tabata. [Systematic investigation on structure and excitonic-related transitions: An evidence for \$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}\$ alloy film as a wide gap semiconductor](#). *Journal of Applied Physics*, **103**:043504, (2008).
- [Xu,06] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox, G. A. Gehring. [Carrier-induced ferromagnetism in n-type \$\text{ZnMnAlO}\$ and \$\text{ZnCoAlO}\$ thin films at room temperature](#). *New Journal of Physics*, **8**:135, (2006).
- [Xue08] Y. Xue, S. Naher, F. Hata, H. Kaneko, H. Suzuki, Y. Kino. [Low Temperature X-ray Diffraction Study of \$\text{ZnCr}_2\text{O}_4\$ and \$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4\$](#) . *Journal of Low Temperature Physics*, **151**:1193, (2008).
- [Yan06] X. D. Yang, Z. Y. Xu, Z. Sun, B. Q. Sun, L. Ding, F. Z. Wang, Z. Z. Ye. [Recombination property of nitrogen-acceptor-bound states in ZnO](#). *Journal of Applied Physics*, **99**:046101, (2006).
- [You93] R. A. Young. *Introduction to the Rietveld method, chapter 1*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 1993.

- [Yuh06] B. D. Yuhas, D. O. Zitoun, P. J. Pauzauskie, R. He, P. Yang. [Transition-Metal Doped Zinc Oxide Nanowires](#). *Angewandte Chemie International Edition*, **45**:420, (2006).
- [Zeu02] A. Zeuner, H. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, M. Heuken, J. Bläsing, A. Krost. [Structural und optical properties of epitaxial und bulk ZnO](#). *Applied Physics Letters*, **80**:2078, (2002).
- [Özg05] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. [A comprehensive review of ZnO materials und devices](#). *Journal of Applied Physics*, **98**:041301, (2005).
- [Zha03a] B. D. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami. [Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition](#). *Applied Physics Letters*, **83**:1635, (2003).
- [Zha03b] Q. X. Zhao, M. Willander, R. E. Morjan, Q.-H. Hu, E. E. B. Campbell. [Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire und Si substrates](#). *Applied Physics Letters*, **83**:165, (2003).
- [Zha04] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, K. Haga. [Synthesis und optical properties of single crystal ZnO nanorods](#). *Nanotechnology*, **15**:382, (2004).
- [Zha05] Y. Zhang, B. Lin, X. Sun, Z. Fu. [Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si \(100\) substrates by the sol-gel process](#). *Applied Physics Letters*, **73**:131910, (2005).
- [Zha06] Z. Zhang, D. Louca, A. Visinoiu, S.-H. Lee, J. D. Thompson, T. Proffen, A. Llobet, Y. Qiu, S. Park, Y. Ueda. [Local order und frustration in the geometrically frustrated spinels \$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4\$](#) . *Physical Review B*, **74**:014108, (2006).
- [Zuk06] A. Zukova, A. Teiserskis, S. van Dijken, Y. K. Gun'ko, V. Kazlauskienė. [Giant moment und magnetic anisotropy in Co-doped ZnO films grown by pulse-injection metal organic chemical vapor deposition](#). *Applied Physics Letters*, **23**:232503, (2006).

- [Žut04] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma. [Spintronics: Fundamentals and applications](#). *Review of Modern Physics*, **76**:323, (2004).

Danksagung

An dieser Stelle ist es Zeit, mich bei allen Personen zu bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. **Gerd Bacher** danke ich für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Möglichkeit zur Promotion. Die vielen anregenden Diskussionen und die hervorragend ausgestatteten Labore haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonders danke ich auch Herrn Prof. Dr. **Roland Schmechel** für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445 gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Herrn Prof. Dr. **Markus Winterer** vom Institut für Nanopartikel Prozesstechnologie der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Durchführung und Analyse der in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsmessungen und die vielen lehrreichen Diskussionen zu diesem Thema.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. **Daniel R. Gamelin** und Dr. **Rémi Beaulac** von der University of Washington in Seattle für die hervorragende Zusammenarbeit, sowie für die vielen lehrreichen Diskussionen und Anregungen.

Des Weiteren gilt ein großes Dankeschön auch Dr. **Abhijit Roy**, **Ruzica Djenadic** und **Wei Jin** für die Herstellung und strukturelle Charakterisierung der ZnO Proben.

Für die Durchführung der magnetischen Messungen an den Cr-dotierten ZnO Nanopartikeln gilt mein Dank Herrn Prof. **Mehmet Acet** vom Lehrstuhl für Struktur und Magnetismus nanoskaliger Systeme an der Universität Duisburg-Essen. Zudem möchte ich Dr. **Sergei Zaitsev** für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen unter resonanter Anregung danken.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch Frau Prof. **Clivia Sotomayor Torres** von der Phonik und Photonik Nanostruktur-Gruppe am ICN in Bellaterra, für die Möglichkeit zur Durchführung der PL-Messungen an den größenselektierten Nanopartikel-Proben.

Meinen Büronachbarn **Ekaterina Neshataeva**, **Jörg Nannen**, **Patric Hohage** und **Simon Halm** möchte ich für die Unterstützung und das tolle Arbeitsklima danken. Auch wenn meine Hörkraft in dieser Zeit um 50 % abgenommen hat, danke ich allen Vieren dafür, dass die Arbeit mit ihnen unglaublich viel Spaß gemacht hat. Dank Euch weiß ich endlich, dass ein blindes Huhn noch lange keinen Sommer macht!

Frau **Ingeborg Schäl** möchte ich sehr dafür danken, dass sie immer Licht in den Verwaltungstunnel gebracht hat. Ihr guter Rat in allen Lebenslagen war immer Gold wert.

Mirko Gronert danke ich für die Unterstützung bei der Labview-Programmierung des MCD-Messplatzes, auch wenn die vielversprechenden Ergebnisse in dieser Arbeit letztlich nicht gezeigt wurden.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Werkstoffe der Elektrotechnik, die mich in den letzten Jahren unterstützt haben.

Ein ganz großer Dank gilt meinen Eltern **Hans-Christoph** und **Heidemarie**, sowie meinen Geschwistern **Jens** und **Nicole**, weil sie jederzeit für mich da waren. Hier sei zudem mein Großvater erwähnt, der kurz vor Beendigung dieser Arbeit starb. Ihm danke ich für die wundervollen Inspirationen, die er mir im Leben gab und all den Quatsch, den er mir beibrachte.

Zum Schluss danke ich vor allem den zwei Frauen in meinem Leben. Meiner Frau **Ingrid** danke ich für ihre Liebe und unser gemeinsames Leben. Danke, dass Du nur für mich von der Weltstadt Barcelona in das sonnenverwöhnte Duisburg kamst. Meiner Tochter **Mila** danke ich für das bezauberndste Lächeln der Welt!!!